Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.

Beiträge zur Charakteristik des Nitrit-Ions.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

eingereicht

und mit Genehmigung derselben veröffentlicht

von

Hans Pick

aus Breslau

am Montag, den 12. März 1906, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

Vortrag:

Der Kreislauf des Stickstoffs

und

Promotion.

Breslau 1906.

Druck von Grass, Barth u. Comp. (W. Friedrich).

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Dem Andenken meines lieben Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543115_0014

Vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1905 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem Direktor dieses Instituts

Herrn Geheimrat Prof. Dr. **A. Ladenburg**

für sein Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich

Herrn Prof. Dr. **R. Abegg.**

Das liebenswürdige Interesse, das er meinen Studien entgegengebracht hat, die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit und seine stete Förderung meiner wissenschaftlichen Ausbildung verpflichten mich ihm zu dauerndem, herzlichem Dank.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

1. Allgemeine Übersicht über die anorganischen Verbindungen des Nitritions 10

2. Die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits 27

3. Das Gleichgewicht des Silbernitrits mit Silbernitrat, Stickoxyd und Silber 37

4. Komplexbildung des Silbernitrits 49

5. Der Quecksilbernitritkomplex 60

Zusammenfassung 69

Einleitung.

In der Elektroaffinitätsgröße der einzelnen chemischen Elemente und Atomgruppen besitzen wir, wie Abegg und Bodländer[1]) gezeigt haben, eine wertvolle Grundlage für die Systematik der anorganischen Verbindungen. Die (positive) Elektroaffinität eines Elementes ist definiert als die Stärke seiner Neigung, sich mit positiven Ladungen zu verbinden und Ionen zu bilden. Die Tendenz, negative Ionen zu bilden, ist gleichbedeutend mit einer schwachen Affinität zum positiven Elektron. Beim Übergang in den Ionenzustand bindet jedes g-Atom die Elektrizitätsmenge $F = 96540$ Coul. oder ein ganzzahliges Vielfaches derselben entsprechend dem Faradayschen Gesetze. Will man das g-Atom wieder in freier, unelektrischer Form elektrolytisch abscheiden, so muß man ihm eine dem Betrage nach gleiche Elektrizitätsmenge mit entgegengesetztem Vorzeichen zuführen, und zwar unter einem gewissen Mindestdruck, d. h. einer gewissen Spannung ε, der Zersetzungsspannung des Stoffes. Liegt also z. B. ein einwertig positives Ion vor, das wir mit $M\oplus$ bezeichnen wollen, wo $\oplus$ die Ladung von $+ 1$ F bedeutet, so müssen wir die Arbeit $- \varepsilon$ F leisten, um es in den unelektrischen Zustand überzuführen.

$$M\oplus + \varepsilon\ominus \longrightarrow M.$$

Danach ist leicht ersichtlich, daß ε ein Maß für die Kraft ist, mit der das Element M seine Ladung festhält,

[1]) Abegg und Bodländer, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik, Z. f. anorg. Chemie **20** (1899) 453.

d. h. es ist ein Maß seiner Elektroaffinität. ε ändert sich mit der Konzentration der Ionen sowie der der undissociierten Molekeln in der Lösung gemäß der Nernstschen Formel. Denjenigen Wert, den es für 1 n (Ionen-)Lösung annimmt, nennt man das elektrolytische Potential des Elementes, wobei für die Konzentration des ungeladenen Elementes je nach der Natur des letzteren eine verschiedene Festsetzung getroffen wird; für Gase wird der Druck von 1 Atm., für Metalle Sättigung der Lösung an ihnen, also eine sehr kleine Konzentration, gewählt. Die Kenntnis dieser Spannungswerte belehrt uns somit bis zu einem gewissen Grade über die Elektroaffinität der einzelnen Stoffe, die sich bei näherer Betrachtung als in enger Beziehung zu der periodischen Anordnung der Elemente stehend erweist.[1]) Nicht immer ist es jedoch möglich, diese wichtige Größe durch direkte Potentialmessung oder Beobachtung von Zersetzungsspannungen zu ermitteln. Diese Möglichkeit scheidet, wenn man sich auf wässrige Lösungen beschränkt, zunächst für alle Ionenarten aus, die durch den elektrischen Strom erheblich schwerer abgeschieden werden als die Ionen des Wassers, wie z. B. das Natrium. Umgekehrt ist es natürlich auch nicht möglich, unter normalen Umständen eine Elektrode aus Natrium herzustellen und ihr Potential zu messen, da dieses stark elektropositive Metall sofort die schwächeren H-Ionen des Lösungsmittels ihrer Ladung beraubt und in Lösung geht. Dazu kommt noch, daß gewisse Komplexionen, namentlich viele Anionen, in entladenem Zustande nicht existenzfähig sind, wie z. B. das Anion der Schwefelsäure SO_4''. Diesen Schluß darf man jedoch nicht aus der Tatsache ziehen, daß bei der Elektrolyse

[1]) Abegg, Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen, Z. f. anorg. Chemie, **39** (1904) 330.

von verdünnter Schwefelsäure an der Anode Sauerstoff frei wird, den man sich sekundär durch Entladung des entladenen Radikals SO_4 auf Wasser entstanden zu denken hätte. Vielmehr werden trotz ihrer geringen Konzentrationen O''-Ionen direkt entladen, da sie eine viel geringere Elektroaffinität haben, als das starke komplexe Ion SO_4''. Die direkte Messung der elektrolytischen Potentiale wird endlich noch durch ungenügende Kenntnis der Ionenkonzentration im Elektrolyten erschwert, wie dies namentlich bei Metallen, wie Sn, Pb u. a. der Fall ist, so daß die Zahl der exakt ermittelten Werte wohl nur eine recht geringe ist. Andererseits aber gibt es eine Anzahl indirekter Methoden, die uns einigen Aufschluß über die Stellung der Ionen bildenden Molekelarten in der Spannungsreihe vermitteln können.[1]) Hierher gehören namentlich Untersuchungen der Komplexbildungstendenz, der Löslichkeit, des Ionisationszustandes, der Hydratation und anderer Eigenschaften der Verbindungen, die das hinsichtlich seiner Elektroaffinität zu charakterisierende Ion enthalten. Solche Untersuchungen sind für eine ganze Reihe von Kationen bereits durchgeführt worden, während unter den Anionen bisher, abgesehen von den elementaren, nur das Oxalation systematisch untersucht worden ist.[2])

Die folgenden Ausführungen sollen ebenfalls ein komplexes Anion behandeln, nämlich das Anion der salpetrigen Säure, dessen Untersuchung ich auf Anregung von Herrn Prof. Abegg in Angriff genommen habe.

---

[1]) Abegg und Bodländer, l. c.
[2]) Schäfer, Diss., Breslau 1905.

1. Teil.

Allgemeine Übersicht über die anorganischen Verbindungen des Nitritions.

Im folgenden sollen in Kürze die wichtigsten in der Literatur angegebenen Eigenschaften der bekannten Nitrite sowie der salpetrigen Säure zusammengestellt werden. Gleichzeitig habe ich einige eigene, ergänzende Beobachtungen eingefügt.

Salpetrige Säure.

Die salpetrige Säure, HNO_2, dehydratisiert sich in konzentrierter Lösung weitgehend unter Bildung von N_2O_3, das als Gas entweicht. Ihre Affinitätskonstante bei 25° ist auf ganz verschiedenen Wegen von Schümann[1]) und Blanchard[2]) bestimmt worden und ergab sich nahezu übereinstimmend zu etwa $4 \cdot 10^{-4}$. Danach ist sie ungefähr 20mal so stark, als die Essigsäure, deren Konstante $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ beträgt.

Kaliumnitrit.

Dieses Salz hat nach Lang[3]) und Hampe[4]) in krystallisiertem Zustande die Zusammensetzung $KNO_2 \cdot H_2O$. Die prismatischen, schwach gelb gefärbten Krystalle zerfließen leicht an der Luft. Dies rührt daher, daß das Salz überaus wasserlöslich ist (Wasser: Salz etwa = 3:1); dagegen ist es so gut wie unlöslich in absolutem Alkohol.

[1]) Berichte, **33** I, 527.
[2]) Z. f. phys. Chemie, **41** (1902), 681.
[3]) Pogg. Annalen **118** (1863), 285.
[4]) Liebichs Annalen **125** (1863), 337.

In konzentrierter Lösung ist es ebenso wie im festen Zustande schwach gelb gefärbt. Diese Färbung hat man vielfach für durch Verunreinigung verursacht gehalten.[1]) Genaue Untersuchungen von Divers[2]) haben jedoch gezeigt, daß die gelbe Farbe dem Salze eigen ist. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, daß auch alle anderen Nitrite in festem Zustande und in konzentrierter Lösung gelbliche Färbung zeigen. Dagegen war es mir nicht möglich, durch spektroskopische Untersuchung einer konzentrierten Kaliumnitritlösung bei einer Schichtdicke von etwa 3 cm Absorptionslinien aufzufinden. Nach Hampe reagiert die Lösung des Salzes neutral. Demgegenüber findet man häufig die Angabe, daß Kaliumnitritlösungen alkalisch reagieren. Ganz reine Lösungen (die Lösungen des Handels enthalten oft KOH!) geben mit Phenolphtalein keine Rotfärbung. Dagegen wird Lakmus ganz allmählich gebläut; für diese allmählich auftretende basische Reaktion wird weiter unten eine mögliche Erklärung gegeben werden. Die Hydrolyse mäßig verdünnter Lösungen ist also jedenfalls verschwindend gering. Daß jedoch eine solche bei hohen Verdünnungen zur Geltung kommt, zeigen die Leitfähigkeiten von Lösungen des Salzes. Diese sind von Nimentowski und Roszkowski[3]) gemessen worden, doch wiederholte ich die Messungen, da meine Ergebnisse auch anderweitig nicht exakt mit den ihrigen übereinstimmten. Da selbst das reinste, von Kahlbaum bezogene Kaliumnitritpräparat Spuren von Chlorid enthielt, bereitete ich mir fast alle Lösungen durch Umsetzung

---

[1]) Boguski, Journ. russ. phys. Ges., **31**, 543, Centralbl. 1899, II, 470.

[2]) Proc. chem. Soc., **15** (1899), 122; **16** (1900), 140.

[3]) Z. f. phys. Chemie, **22** (1897), 145.

aus Bariumnitrit und Kaliumsulfat, deren Reinheit ich festgestellt hatte.

Tabelle I.

Leitfähigkeiten von KNO_2-Lösungen bei 25°.

Konz. KNO_2 in Mol/l	Molekulare Leitfähigkeit Λ	Dissoz.-Grad $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$	Konz. KNO_2 in Mol/l	Molekulare Leitfähigkeit Λ	Dissoz.-Grad $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$
0,7642	78,47	0,57	0,0478	135,1	0,99
0,3821	97,47	0,71	0,0239	142,8	—
0,2547	108,9	0,79	0,0119	149,8	—
0,1911	112,3	0,82	0,0060	155,0	—
0,0955	125,1	0,91	0,0030	162,9	—

Die Werte von Λ sind hier wie auch stets im folgenden in Kohlrausch-Holbornschen Einheiten angegeben. Eine direkte Bestimmung von Λ_0 verhinderte die Hydrolyse. Der für α benützte Wert 137 wird weiter unten (s. 2. Teil) hergeleitet werden. Die unter Benutzung dieser Zahl berechneten Werte des Dissoziationsgrades werden naturgemäß mit zunehmender Verdünnung, d. h. fortschreitender Hydrolyse, immer unrichtiger. Roszkowski und Niementowski haben vermutlich zu ihren Messungen kein ganz reines Salz benutzt, da ihre Messungen etwas andere Molekular-Leitfähigkeiten ergeben.

Die Komplexsalze des Kaliumnitrits mit anderen Metallnitriten werden erst bei den betreffenden salpetrigsauren Salzen der schwächer elektropositiven Metalle aufgeführt werden. Hier sei nur erwähnt, daß sich KNO_2 leicht mit SO_3 vereinigt und nitrosyl-schwefelsaures Kalium bildet, eine mit Wasser sofort zerfallende Komplexverbindung.

Natriumnitrit

krystallisiert wasserfrei. Es ist ebenfalls sehr löslich und zerfließlich, doch nicht in so hohem Maße wie das Kaliumsalz. Nach Divers[1]) lösen bei 15° 6 Teile Wasser 5 Teile Salz. Bezüglich der Farbe der Lösung und ihrer angeblich alkalischen Reaktion gilt das gleiche wie vom Kaliumnitrit. Leitfähigkeitsmessungen haben Niementowski und Roszkowski gemacht, doch hat sie Schümann[2]) wiederholt, da auch er vermutete, daß die Salzlösungen jener Beobachter nicht rein waren. In der Tat fand er wesentlich kleinere Leitfähigkeitswerte. Merkwürdigerweise beobachtete er einen Grenzwert der Leitfähigkeit, fand also keine Hydrolyse, was von dem Verhalten des Kaliumsalzes deutlich abweicht. Seine Zahlen sind:

Leitfähigkeit von Natriumnitrit-Lösungen (25°)

v	Λ
32	102,0
64	104,4
128	107,2
256	109,6
512	110,8
1024	113,0

Durch Extrapolation: $\Lambda_0 = 115{,}5$.

v bedeutet in dieser Tabelle den Verdünnungsgrad, d. h. die Anzahl Liter, in der 1 Mol. des Salzes aufgelöst ist. Der Λ_0-Wert stimmt gut mit der Summe der Beweglichkeiten von Na (51) und dem von NO_2 (63) s. w. u. überein. Das Ausbleiben der Hydrolyse könnte vielleicht durch schnelles Arbeiten und Unterschiede der Elektroden bedingt sein.

---

1) Proc. chem. Soc. 1898/99, Nr. 199, 222.

2) l. c.

Ammoniumnitrit

ist ein krystallinisches, zerfließliches Salz, das bei gewöhnlicher Temperatur wenig hydrolysiert ist. Es ist mehrfach hinsichtlich seiner Zersetzung in Stickstoff und Wasser untersucht worden.[1])

Lithiumnitrit

krystallisiert nach Lang[2]) und Vogel[3]) gemäß der Formel $2LiNO_2 \cdot H_2O$. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 110° noch nicht merklich.

Bariumnitrit.

Dieses Salz, dessen Darstellungsmethode in neuerer Zeit von Arndt[4]) und Witt und Witt[5]) ausgearbeitet worden ist, dürfte neben Silbernitrit das reinste der im Handel befindlichen Nitrite sein. Es krystallisiert als $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich langsam. Die Auflösung des Salzes in Wasser ist stark endotherm. In konzentrierter Lösung ist es schwach gelb gefärbt, in verdünnter farblos. Vogel gibt für die Wasserlöslichkeit des Salzes folgende Werte an:

[1]) Angeli und Boeris, Atti della R. Academia dei Lincei. **2**, I 870 (1892) und Gazetta chim., **22**, II 349.
Wegscheider, Z. f. phys. Chemie, **36** (1901), 543.
Arndt, Z. f. phys. Chemie, **39**, 64 (1901) u. **45**, 571 (1903).
Blanchard, Z. f. phys. Chemie, **41**, 681 (1902) u. **51**, 117 (1905).
Veley, Journ. chem. Soc., **83**, II, 736 (1903).
Berger, B. soc. chim. (3) **41**, 682 (1904).
Biltz und Gahl, Z. f. Elektrochem., **11**, 416 (1905).

[2]) l. c.

[3]) Z. f. anorgan. Chemie, **35**, 403.

[4]) Z. f. anorg. Chemie, **27**, 341 (1901).

[5]) Ber. **36**, 4384 (1903).

Löslichkeit von $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ in Wasser.

Temp.	g/l	Mol/l
0°	580	2,35
20	630	2,55
25	710	2,88
30	820	3,32
35	970	3,93

Durch Alkoholzusatz wird die Löslichkeit vermindert. In absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich. Auf Phenolphtalein reagiert Bariumnitritlösung nicht, dagegen wird Lakmuspapier langsam gebläut. Obwohl also Hydrolyse eintritt, findet Vogel einen Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit.

Äquivalent-Leitfähigkeit von Bariumnitrit-Lösungen bei 25°.

$^1/_2$ Mol/l	Λ
2,8200	42
2,2848	48
1,1654	63,3
0,5960	76,2
0,2536	92,7
0,1350	94,1
0,1188	97,7
0,0564	99,3
0,0114	114,1
0,0055	115,0

Bariumnitrit bildet nach Rammelsberg[1]) mit Kaliumnitrit ein Doppelsalz von der Formel $2KNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2$. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol dagegen nicht löslich.

Strontiumnitrit

krystallisiert mit 1 Molekül Wasser. Es gibt nach Vogel

[1]) Rammelsberg, Chem. Abhandl. 113.

sein Krystallwasser schwerer als das Bariumsalz ab und beginnt bei ca. 120° sich zu zersetzen. Seine Löslichkeit in Wasser ist bei 19,5° 628,3 g (für $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$), d. h. 3,17 Mol/l. In absolutem Alkohol ist es wenig löslich.

Calciumnitrit.[1])

Auch dieses Salz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser. In feuchter Luft zerfließt es schnell. Seine konzentrierte Lösung ist gelblich. Es löst sich angeblich mit geringer Trübung in Wasser auf. Abscheidung von $Ca(OH)_2$ ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, da dies eine sehr weitgehende Hydrolyse voraussetzen würde. Die Trübung wird also vermutlich von Verunreinigung herrühren. Jedenfalls soll die Lösung neutral reagieren. Die bei 20,5° gesättigte Lösung enthält 1116 g $Ca(NO_2) \cdot H_2O$ im l. ist also 7,43 molar. Die Alkohollöslichkeit ist gering, doch größer als die des Barium- und Strontiumsalzes. Bei längerem Stehen zersetzt sich das Salz.

Die drei Salze der Erdalkalien bilden eine isomorphe Gruppe. Aus gemeinschaftlichen Lösungen scheiden sich Mischkrystalle ab.

Magnesiumnitrit

krystallisiert mit 3 Mol. Wasser, gibt jedoch eines ziemlich leicht ab. Es zerfließt rasch an der feuchten Luft. Nach Matuschek[2]) zersetzt es sich leicht ins Hydroxyd unter Entwickelung von Stickoxyden.

Kalium-Magnesium-Nitrit. Dieses Doppelsalz krystallisiert nach Lang aus Lösungen der beiden Einzelsalze aus, und zwar gemäß der Formel $2KNO_2 \cdot Mg(NO_2)_2 \cdot H_2O$.

Berylliumnitrit.

Dieses Salz ist, wenn es überhaupt existiert, äußerst zersetzlich. Vogel versuchte es durch Zusatz von

[1]) Vogel l. c.

[2]) Chem. Industrie 1902, S. 207.

Bariumnitrit zu einer Berylliumsulfatlösung herzustellen, doch trat stets heftige Entwickelung von Stickoxyden ein. Die Reaktion verläuft unter starker Erwärmung; trotz energischer Kühlung ließ sich die Zersetzung nicht vermeiden.

Zinknitrit,

nach Lang $Zn(NO_2)_2 \cdot 3H_2O$, ist ein überaus zersetzliches Salz. Vogel beobachtete bei Darstellungsversuchen stets das Auftreten von Stickoxyden und konnte kein Salz mit dem atomistischen Verhältnis $Zn:NO_2 = 1:2$ erhalten. Nach Hampe existiert ein basisches Salz $Zn(NO_2)OH$.

Doppelsalze des Zinknitrits. Lang[1]) erhielt ein Salz von der Formel $2KNO_2 \cdot Zn(NO_2)_2 \cdot H_2O$ aus einem Lösungsgemisch der Komponenten in gelblichen, sich leicht zersetzenden, zerfließlichen Prismen. Rosenheim und Oppenheim[2]) erhielten ein anderes Doppelsalz von der Formel $3KNO_2 \cdot Zn(NO_2)_2 \cdot 3H_2O$ von ähnlichen Eigenschaften.

Kadmiumnitrit.

Lang gibt die Formel $Cd(NO_2)_2 \cdot H_2O$ an. Doch konnte Vogel ein solches Salz nicht erhalten. Es scheint sich in wässriger Lösung leicht zu zersetzen. Hampe erhielt ein weißes, in Wasser schwer lösliches, basisches Salz $Cd(NO_2) \cdot OH$. Als Doppelsalze mit Calciumnitrit gibt Hampe $KNO_2 \cdot Cd(NO_2)_2$ und $2KNO_2 \cdot Cd(NO_2)_2$ an. Beide Salze sind luftbeständig.

Mercuronitrit.

Es sind viele vergebliche Versuche zu seiner Darstellung gemacht worden. Nach Ray[3]) ist es jedoch in

---

1) Lang, Jahresber. 1862, 101.
2) Z. f. anorg. Chemie **28**, 171.
3) Z. f. anorg. Chemie **12**, 365.

konzentrierter Lösung, sowie als gelber, krystallinischer Körper existenzfähig. Es bildet leicht neutrales und basisches Mercuronitrat. Auch ein basisches Nitrit, sowie ein Mercuro-Mercuri-Nitrit ist von Ray[1]) dargestellt worden. In verdünnter Lösung zersetzt es sich sofort nach der Gleichung

$$Hg_2(NO_2)_2 = Hg + Hg(NO_2)_2.$$

Über diese Zersetzung vergl. 5. Teil.

Mercurinitrit

ist in fester Form nicht bekannt. Die Leitfähigkeit des Salzes in wässriger Lösung ist von Ley und Kissel[2]) untersucht worden.

v	$\Lambda_{Hg(NO_2)_2}$	Λ_{HgCl_2}
32	6,3	2,18
64	8,6	3,32
128	12,7	5,10

Danach ist das Salz nur wenig dissoziiert, jedoch erheblich stärker als die entsprechenden Cl-, Br-, CN-Verbindungen (vgl. 4. Teil). Folgende Doppelverbindungen des Mercurinitrites sind in festem Zustande bekannt:

Kalium-Quecksilbernitrit $KNO_2 \cdot Hg(NO_2)_2$ bildet nach Rosenheim und Oppenheim[3]) hellgelb gefärbte Krystalle. $2KNO_2 \cdot Hg(NO_2)_2$ ist nach Lang in Wasser leicht löslich und nicht zersetzlich. $3KNO_2 \cdot Hg(NO_2)_2 \cdot H_2O$ wurde ebenfalls als ein sehr beständiges Salz von Rosenheim und Oppenheim erhalten. Auch ein analoges Natriumsalz wurde dargestellt, doch ist dieses zersetzlich.

[1]) Lieb. Annal. **316**, 250 (1901).
[2]) Ber. **32**, 1363 (1899).
[3]) l. c.

Cuprinitrit.

In fester Form ist das Salz wahrscheinlich nicht existenzfähig. Gibt man zu einer Cupri-Ionen enthaltenden Lösung ein Nitritsalz, so färbt sich die Lösung tiefgrün. Beim Eindampfen zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung basischer Salze. Dagegen sind gut definierte Komplexsalze bekannt.

Kaliumkupfernitrit, $3KNO_2 \cdot Ca(NO_2)_2$, krystallisiert aus einer Kupfersulfatlösung, die mit überschüssigem Kaliumnitrit vermischt worden ist, langsam aus.[1])

Kalium-Calcium-Kupfernitrit $2KNO_2 \cdot Ca(NO_2)_2 \cdot Ca(NO_2)_2$ ist in festem Zustande ein tiefgrünes, krystallinisches Pulver. Analoge Verbindungen des Barium und Strontium sind bekannt. Ferner ist Kupfer-Strontium-Nitrit sowie ein Ammonium-Blei-Kupfernitrit[2]) dargestellt worden.

Auch ein basisches Kupfernitritsalz, sowie ein basisches Ammoniumkomplexsalz werden in der Literatur angegeben.

Setzt man Alkalinitrit zu einer Cupro-Ionenlösung, so zersetzt sich das Cuprosalz momentan unter Bildung von Cuprinitrit und Kupfer.

Silbernitrit.

Dieses ist das einzige Nitrit, das in Wasser wenig löslich ist. Fällt man es aus einer Silberionenlösung durch Alkalinitrit aus, so bildet es eine schwach gelbliche, schwammige Masse; dagegen krystallisiert es aus einer gesättigten Lösung beim Abkühlen in schönen, langen prismatischen Nadeln aus, die mitunter deutlich gelb, mitunter auch ganz farblos und durchsichtig sind. Über die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes sowie seine

[1]) Fock, Z. f. Kryst. **17**, 177.

[2]) Przibylla, Z. f. anorg. Chemie **15** (1897), 419 und **18** (1898), 449.

Zersetzung vgl. 2. und 3. Teil, bezw. 4 Teil. In Ammoniak ist es leicht löslich unter Bildung von Silber-Ammoniak-Komplexsalzen, die auch in festem Zustande isoliert worden sind. Folgende Doppelsalze des Silbernitrits mit anderen Nitriten sind in krystallisierter Form bekannt:

Kaliumsilbernitrit $2KNO_2 \cdot 2AgNO_2 \cdot H_2O$. Über die Existenz dieses Salzes in wässeriger Lösung vgl. 3. Teil.

Natriumsilbernitrit $2NaNO_2 \cdot 2AgNO_2 \cdot H_2O$.

Bariumsilbernitrit $BaNO_2 \cdot 2AgNO_2 \cdot H_2O$.

Recht unwahrscheinlich ist dagegen die Existenz eines Magnesiumdoppelsalzes $19Mg(NO_2)_2 \cdot AgNO_2 \cdot 50H_2O$,[1]) zumal über dieses Salz angegeben wird, daß es erst nach 5monatlichem Stehen im Vacuum-Exsikkator zur Gewichtskonstanz gebracht wurde.

Thallonitrit

krystallisiert nach Vogel wasserfrei. Es ist ein recht beständiges Salz, das selbst beim Glühen im Platintiegel sein Gewicht nur langsam ändert. Es oxydiert sich allmählich bei langem Erhitzen. Thallinitrit ist nicht bekannt. Auf seine Komplexbildungstendenz läßt eine Messung von Spencer[2]) schließen. Es wurde das Oxydationspotential einer Lösung gemessen, die bestimmte Mengen von Tl Cl und $Tl\,Cl_3$ enthielt. Unter Zugrundelegung vollständiger Dissoziation des Thallochlorids läßt sich die Thalliionenkonzentration aus dem Potential berechnen, da die Tendenz des Überganges

$$Tl^{\cdot} \longrightarrow T^{\cdot\cdot\cdot}$$

bekannt ist. Durch Zusatz von Kaliumnitrit wurde das Potential der Lösung wesentlich beeinflußt im Sinne einer abnehmenden Thalli-Ionen-Konzentration.

---

[1]) L. Spiegel, Chem. Ztg. **19** (1895), 1423.

[2]) Spencer u. Abegg, Z. f. anorg. Chemie **44** (1905), 379.

Gemischte Lösung	E. M. K. gegen 0,1—Kalomel Elektrode in Volt	Konz. $Tl^{\cdot}$ Mol/l.	Konz. $Tl^{\cdots}$ berechnet
1) Tl Cl 0,00064 n + Tl Cl_3 0,00348 n	— 0,592	0,00064	$10^{-12,22}$
2) Tl Cl 0,00064 n + Tl Cl_3 0,00348 n + 0,5 n KNO_2.	— 0,340	0,00064	$10^{-12,91}$

Danach werden die Thalli-Ionen in erheblichem Maße zur Komplexbildung verbraucht.

In festem Zustande kennt man ein Thalli-Doppelsalz von der Formel $K_3Tl(C_2O_4)_2(NO_2)_2$ Thallinitritoxalat, das gelbliche Krystalle bildet.

Bleinitrit.

$Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ ist ein sehr lösliches, zersetzliches Salz. Eine Lösung von Bleinitrit geht durch Kochen in das Nitrat über. Mehrere basische Salze werden als beständiger beschrieben.

Komplexsalze des Bleinitrits. Es sind 2 Kaliumnitritdoppelsalze bekannt $6\,KNO_2 \cdot 4\,Pb(NO_2)_2 \cdot 3H_2O$ bildet nach Fischer[1]) orangegelbe Prismen. Es ist luftbeständig und leicht in Wasser löslich. Nach Hampe[2]) ist es auch in absolutem Alkohol löslich.

$2\,KNO_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot H_2O$ ist orangegelb. Es ist in Wasser löslich, dagegen unlöslich in Alkohol. (?) Die Reaktion der wässrigen Lösung wird als neutral angegeben.[3])

[1]) Fischer, Pogg. Ann. **74**, 115.

[2]) Hampe, l. c.

[3]) Lang, Jahresber. 1862, 99 und 102.

Manganonitrit

läßt sich nach Lang aus seiner wässrigen Lösung in fester Form nicht gewinnen, da es $Mn_2O_2(OH)_2$ (?) abscheidet. Mitscherlich beschreibt es als ein zerfließliches Salz.

Ferronitrit

ist selbst in Lösung nicht beständig.[1]) Setzt man zu einem Ferrosalze Nitritlösung, so färbt sich die Lösung sofort tief gelbrot, stößt aber bald rote Dämpfe aus und scheidet unter Erwärmung Hydroxyd ab. Hiervon wird im 3. Teil noch die Rede sein. Ein Tripelsalz, das Kalium-Blei-Ferronitrit, ist im Unterschiede dazu völlig beständig. Es bildet ein feurig-orangegelbes Pulver. Das analoge Ammoniumsalz wurde ebenfalls von Przibylla dargestellt. Dagegen ist es nicht möglich, das Blei durch Metalle der Erdalkaligruppe zu ersetzen; versucht man dies, so entstehen keine definierten Tripelsalze.

Kobaltonitrit,

Kobaltinitrit und Kobalto-Kobaltinitrit sind, wenn überhaupt existent, schlecht definierte Körper. Dagegen ist eine große Zahl recht beständiger Komplexsalze bekannt. Von Kobalto-Komplexen werden genannt:

$$6\,KNO_2 \cdot 3\,Co(NO_2)_2 \cdot H_2O$$ [2])
$$2\,KNO_2 \cdot 2\,Co(NO_2)_2 \cdot H_2O$$
$$2\,KNO_2 \cdot \;Co(NO_2)_2 \cdot H_2O$$
$$2\,KNO_2 \cdot \;Ca(NO_2)_2 \cdot Co(NO_2)_2$$

und analoge für Barium und Strontium.

Noch zahlreicher und von mannigfacherem Typus sind die Kobalti-Komplexe: $6\,KNO_2 \cdot 2\,Co(NO_2)_3 \cdot 3H_2O$ ist in Wasser und verdünnter Essigsäure nur wenig löslich. Vom Typus $3\,R^I\,NO_2 \cdot Co(NO_2)_3$ bezw. $3R^{II}(NO_2)_2Co_2(NO_2)_6$

[1]) Przibylla, Z. f. anorg. Chemie **15**, 437 (1897).
[2]) Vgl. Dammer, Bd. III, 427.

sind auch Natrium-, Ammonium-, Barium-, Rubidium-, Cäsium-Salze bekannt. Ihre Untersuchung ist in neuerer Zeit namentlich von Rosenheim und Koppel[1]) ausgeführt worden. Die gefundenen Komplexsalze ordnen sich nach 3 Typen

1) $3\,R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 6\,N_2O_3 + x\,H_2O.$
2) $2\,R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 4\,N_2O_3 + x\,H_2O.$
3) $2\,R_2O \cdot Co_2O_3 \cdot 3\,N_2O_3 + x\,H_2O.$

Die Typen 2) und 3) fügen sich nicht der Wernerschen Koordinationstheorie. Diese Komplexe sind nicht physikalisch-chemisch untersucht worden. Ihr rein chemisches Verhalten lehrt jedoch bereits, daß sie von beträchtlicher Stabilität sein müssen, da bei manchen Umsetzungen das gesamte Kobaltinitrit-Komplexion in Reaktion tritt, nicht aber die Einzelionen. Um die salpetrige Säure aus diesen Verbindungen frei zu machen, muß man sie in manchen Fällen mit Mineralsäuren kochen.

Endlich ist auch eine große Zahl von Nitrocyankomplexen, sowie Nitroamminsalzen des Kobalts dargestellt worden.

Nickelonitrit.

$Ni(NO_2)_2$ bildet rot-gelbe, bei 100° noch beständige Krystalle. Seine wässrige Lösung ist grün gefärbt. Hampe erhielt aber nur ein basisches Salz $NiO \cdot Ni(NO_2)_2$. Wie beim Kobalt existieren sehr viele Komplexsalze, doch sind sie löslicher und nicht so beständig.

Kalium-Nickelnitrit $4\,KNO_2 \cdot Ni(NO_2)_2$ scheidet sich aus wässrigen konzentrierten Lösungen in bräunlich-

[1]) Z. f. anorg. Chemie **17**, 43 (1898).

roten Krystallen ab. Seine Lösung ist grün. Analoge Natrium-, Barium- und Ammoniumsalze sind bekannt.

Erdmann[1]) hat eine Reihe von Tripelsalzen dargestellt: $2\ KNO_2 \cdot Ba(NO_2)_2 Ni(NO_2)_2$ und analoge Calcium- und Strontiumsalze. Ein bleihaltiges Tripelalz fand Przibylla:[2]) Kalium-Blei-Nickelnitrit $2\ KNO_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot Ni(NO_2)_2$. Es ist in festem Zustande ein braungelbes Pulver.

Platonitrit

ist selbst nicht bekannt, bildet jedoch eine ungeheure Zahl von Doppelsalzen, bezüglich deren auf die Originalarbeiten von Nilson[3]) und Topsoe[4]) verwiesen werden muß. Diejenigen Komplexsalze des Platins, die keine anderen Anionen als Nitrit enthalten, leiten sich von der Platotetranitrosylsäure $H_2Pt(NO_2)_4$ her, die Lang[5]) in Gestalt von roten Prismen isoliert hat. Die Lösung ist farblos. Nilson gibt jedoch an, beobachtet zu haben, daß sich die freie Säure nicht in festem Zustande erhalten läßt und salpetrige Säure abspaltet.

Außer diesen Komplexen existieren zahlreiche gemischt-anionische Komplexe, die sich von denen des Anions $Pt(NO_2)_4''$ durch successive Substitution der NO_2-Ionen durch Halogene herleiten. Schließlich sind noch gemischte Platinitritkomplexe zu erwähnen, deren Kaliumsalze vom Typus $K_2Pt(NO_2)_n\ Hlg_{6-n}$ sind, wo unter Hlg Chlor, Brom oder Jod zu verstehen ist.

---

[1]) J. prakt. Chem. **97**, 395.
[2]) Z. f. anorg. Chemie, **15**, 419.
[3]) Berichte **9** (1876), 1722 und **10** (1877), 934.
[4]) Z. f. Kryst. **4**, 269.
[5]) J. prakt. Chemie, **83**, 415.

Überblicken wir die Reihe der Nitritsalze, so ergibt sich hinsichtlich der Stabilität der Einzelsalze eine gewisse Gesetzmäßigkeit. Die stark elektropositiven Elemente der beiden Hauptgruppen des periodischen Systems bilden die beständigsten Nitrite. Aber bereits in der 2. Hauptgruppe stehen die Elemente mit niederem Atomgewicht den leichteren der Nebengruppe hinsichtlich der Elektroaffinität sehr nahe. In der Tat ist Magnesiumnitrit zersetzlich und Berylliumnitrit, wie es scheint, gar nicht mehr existent. Auch die Elemente der Nebengruppe vermögen nur recht zersetzliche Nitrite zu bilden, und dasselbe gilt von der ersten Nebengruppe, von Cu- und Ag-Nitrit. In der 3. Gruppe ist nur das Nitrit des Thallium bekannt, doch fungiert Thallium dabei als einwertiges Element, in welcher Form es relativ stark elektropositiv ist. Von den übrigen Metallen bilden nur noch Blei und Nickel in zweiwertiger Form Nitrite, doch ist auch $Pb(NO_2)_2$ sehr zersetzlich, Nickelnitrit vielleicht noch nicht ganz sichergestellt.

Wie im 3. Teil gezeigt werden wird, besitzt das Nitrit-Ion eine bestimmte, durch ein Oxydations-Potential quantitativ definierte Tendenz, sich zu Nitrat zu oxydieren und gleichzeitig Stickoxyd zu bilden. Bei diesem Vorgange muß entweder das Metall-Ion oder Wasserstoff-Ion reduziert und im letzteren Falle das Metall als Hydroxyd ausgefällt werden, und der Neigung des Nitrits, solche Reaktionen in deutlichem Betrage zu veranlassen, können nur die stärkst elektroaffinen Metalle widerstehen.

Weit beständiger sind dagegen die zahlreichen Komplexsalze. Ja, es existiert sogar eine Reihe von Doppel- und Tripelsalzen, deren Einzelsalze nicht sämtlich für sich bestehen können, wie u. a. der Fall des Platin-Kobalt- und Eisennitrits lehrt. — Hier wird durch

die Komplexbildung das offenbar nicht allzu starke Nitrit-Ion in seiner aktiven Masse (Konzentration) so weitgehend verringert, daß seine Reduktionstendenz damit auf unmerkliche Beträge absinkt. Diese Komplexe scheinen zwar meist (außer z. B. Platonitrit) nicht so stabil zu sein, daß man in ihrer wässerigen Lösung die Reaktionen ihrer Einzelbestandteile nicht mehr nachweisen könnte, wie es etwa beim Ferrocyan-Komplex der Fall ist. Immerhin aber beweist ihre größere Stabilität gegenüber den Einzelsalzen, daß eine Komplexbindung vorliegt. Sie werden alle, wie die Nitritsalze selbst, durch Mineralsäuren unter Austreibung von N_2O_3 zersetzt, nur von den Platonitritkomplexen wird die Existenz einer freien Komplexsäure angegeben.

Die Hydrolyse der Nitrite ist gemäß der Stärke von HNO_2 unmerklich, sie erreicht aber aus Gründen, die im 3. Teil näher erörtert werden, mit der Zeit erhebliche Beträge.

Diese Tatsachen vermögen jedoch nur ein qualitatives Bild von dem Charakter des Nitrit-Ions zu liefern. Auch läßt sich nicht entscheiden, inwieweit die in festem Zustande bekannten Komplexe in Lösung vorherrschen. Die folgenden Untersuchungen sollen jedoch einige quantitative Aufschlüsse geben.

2. Teil.

Die Löslichkeit und das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits.

Über die Löslichkeit der Silbernitrits liegen in der Literatur widersprechende Angaben vor. Die erste genauere Bestimmung wurde von Niementowski und Roszkowski[1]) gemacht. Sie bestimmten die Löslichkeit bei 15°. Merkwürdigerweise erhielten sie, wenn sie zuerst bei 50° sättigten und dann die Temperatur auf 15° erniedrigten, einen kleineren Sättigungswert, obwohl die Löslichkeit mit der Temperatur beträchtlich steigt. Ich stellte daher neue Löslichkeitsversuche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 33° an und konnte konstatieren, daß das Verhalten des Silbernitrits ein völlig normales ist, d. h. daß sich die Werte für die Sättigungskonzentrationen bei Annäherung von höherer und tieferer Temperatur in gleicher Weise bis auf kleine Abweichungen reproduzieren lassen. Allerdings ist die Bestimmung der Löslichkeit, wie sich zeigte, nach oben hin begrenzt, denn bereits bei 40° zersetzt sich das Silbernitrit (vgl. 3. Teil) in erheblichem Maße unter Abscheidung von metallischem Silber gemäß der Gleichung

$$2\,AgNO_2 = Ag + NO + AgNO_3.$$

Beim Öffnen einer Flasche mit Silbernitritlösung, die auf 50° erhitzt worden war, entstand braunes NO_2, während die geschlossene Flasche kein gefärbtes Gas zeigte. Titrierte man eine solche Lösung, so fand man einen weit größeren Gehalt an Silber als an Nitrit.

Der Silbergehalt wurde durch Titration mit Rhodankali und Ferrisulfat als Indikator, die Nitritbestimmung durch

[1]) l. c.

Titration mit Permanganat ausgeführt. Waren Lösungen mit hohem Nitritgehalt zu bestimmen, so mußte das Ansäuern der Lösung für die Oxydation durch Permanganat sehr vorsichtig ausgeführt werden, da sonst N_2O_3 entwich. Es empfahl sich daher, erst eine ungefähre Bestimmung auszuführen, und dann bei einer weiteren Bestimmung zunächst die nahezu ausreichende Menge Permanganat zuzusetzen, darauf vorsichtig anzusäuern und erst dann die Titration zu Ende zu führen.

Niementowski und Roszkowski geben ihre Bestimmungsmethode nicht an. Sollten sie jedoch den Gehalt an Silbernitrit nur durch Permanganattitration bestimmt haben, so wäre eine Erklärung für ihre merkwürdige Beobachtung leicht zu geben. Sie erhitzten ihre Lösungen vorübergehend auf 50°. Dabei bildete sich durch Zersetzung (die sie übrigens nicht bemerkt haben) Silbernitrat. Dieses muß als gleichioniger Zusatz eine Löslichkeitserniedrigung des Silbernitrits [illegible] Erniedrigten sie also die Temperatur wieder auf 15°, so mußte zur Aufrechterhaltung des Löslichkeitsprodukts

$$[Ag^{\cdot}]\,[NO_2^{\prime}] = L$$

die Konzentration der $NO_2^{\prime}$-Ionen kleiner sein als für reine Silbernitritlösungen, in denen

$$[Ag^{\cdot}] = [NO_2^{\prime}].$$

Die folgende Tabelle enthält die Resultate dreier von einander unabhängiger Löslichkeitsversuche bei 25°.

Tabelle II.

No.	Silber-Gehalt Mol l	Nitrit-Gehalt Mol l	100
1	0,0267	0,0257	0,0010
2	0,0266	0,0257	0,0009
3	0,0266	0,0259	0,0007

Da die Nitrösungen sehr verdünnt waren und die Permanganatreaktion in diesem Falle zu keinem scharfen Umschlag führt, wenn die Oxydation der letzten Spuren Nitrit durch verdünntes Permanganat nur sehr träge verläuft, wurde stets mit einigen Tropfen Permanganat überschossen und mit Oxalat auf Entfärbung zurücktitriert, wodurch sich gut übereinstimmende Resultate erzielen ließen. Wie man sieht, besteht aber stets eine kleine Differenz zwischen dem Nitrit- und Silbergehalt, die ich anfänglich für eine analytische Ungenauigkeit hielt. Da ich jedoch mit verschiedenen Titrationslösungen immer wieder eine Abweichung im gleichen Sinne fand, muß ich annehmen, daß auch bereits bei 25° die oben erwähnte Zersetzung des Silbernitrits, allerdings nur sehr langsam und in geringem Umfange, vor sich geht. In den Versuchen der Serie II. liegen also eigentlich nicht Löslichkeiten von reinem Silbernitrit, sondern Löslichkeiten des Salzes unter Nitratzusatz vor, dessen Konzentration durch die kleine Differenz gegeben wird. Da später noch Versuche unter Silbernitratzusatz gemacht wurden, kann man die kleine Korrektur für nitratfreie Lösung durch Extrapolation anbringen und erhält dann für die Löslichkeit des reinen Silbernitrits bei 25°

$$c = 0{,}0270 \text{ Mol/l.}$$

Für die Bestimmung der Löslichkeit bei anderen Temperaturen wurde von dieser Korrektur abgesehen, da sie, bereits bei 25° ihrem Betrage nach unwesentlich, für [illegible] Wert bei 35° ist von geringerer Zuverlässigkeit. Alle [illegible]

Tabelle III.

Temp.	$AgNO_2$ Löslichkeit Mol/l	Temp.	$AgNO_2$ Löslichkeit Mol l
0°	0,0113	18°	0,0216
8°	0,0159	25°	0,0260
14°	0,0189	33°	0,0370
16°	0,0203		

Da Silbernitrit ein ziemlich schwer lösliches Salz ist, lag die Vermutung nahe, daß es in Sättigungskonzentration vollständig in seine Ionen dissoziiert sei. Wenn dies der Fall ist, dann ist sein Löslichkeitsprodukt

$$L = [Ag^{\cdot}] \cdot [NO_2']$$

gleich dem Quadrat seiner Löslichkeit. Das Produkt $[Ag^{\cdot}]\,[NO_2']$ muß aber auch konstant bleiben beim Zusatz weiterer Ag-Ionen, die man z. B. in der Gestalt von Silbernitrat in die Lösung bringt. Dann müßte die Löslichkeit des Silbernitrits gemäß der Nernstschen Theorie der Löslichkeitserniedrigung proportional dem Zusatz von dissoziiertem Silbernitrat sinken. Dies ist jedoch nicht der Fall.[1]) Während Naumann und Rücker hieraus den Schluß zogen, daß die Theorie unzulänglich sei, gelang es mir unter Zugrundelegung unvollständiger Dissoziation des Silbernitrits die Konstanz des Löslichkeitsproduktes zu beweisen.

Es wurde zunächst durch Potentialmessung der Silber-Ionengehalt einer bei 25° gesättigten 0,0265 n $AgNO_2$-Lösung ermittelt. Mißt man das Potential zweier Silberelektroden in verschieden konzentrierten Silber-

[1]) Vgl. Naumann und Rücker, Ber. **38**, 2292 (1905), und Abegg und Pick, Ber. **38**, 2571 (1905).

ionenlösungen von der Konzentration c_1 und c_2, so ist, gemäß der Nernstschen Formel, das Potential bei 25°

$$\pi = 0{,}059 \log \frac{c_1}{c_2}$$

Die Potentialmessungen wurden nach dem Kompensationsverfahren ausgeführt unter Benutzung eines Lippmann-Kapillarelektrometers als Nullinstrument. Die Elektroden wurden durch Abscheidung von Silber aus cyankalischer Lösung bei möglichst geringer Stromdichte auf Platindraht hergestellt und gaben im allgemeinen gute Konstanz der Potentialwerte.

Das Potential der gesättigten Silbernitritlösung gegen eine 0,0224 silberionennormale Silbernitratlösung ergab sich zu + 0,011 V. Somit ist

$$0{,}011 = 0{,}059 \log \frac{0{,}0224}{Ag'_x}$$

woraus für den Silberionengehalt der gesättigten Silbernitritlösung

$$Ag'_x = 0{,}0146$$

folgt. Danach ist der Dissoziationsgrad dieser Lösung

$$\alpha = \frac{0{,}0146}{0{,}0265} = 0{,}55$$

d. h. die gesättigte Nitritlösung ist nur wenig mehr als zur Hälfte dissoziiert. Auf dieses Resultat deuten auch Leitfähigkeitsmessungen von Roszkowski und Niementowski hin. Die gesättigte Nitritlösung enthält also im l. $0{,}45 \cdot 0{,}0265 = 0{,}0119$ undissoziierte Mole Silbernitrit. Durch die obige Korrektur für die Löslichkeit würde letztere Zahl sich nur wenig, nämlich zu 0,0117, verändern, während für den dissoziierten Anteil statt 0,0146 der Wert 0,0143 zu setzen ist. Wie wir später (4. Teil) sehen werden, müssen jedoch auch diese Zahlen noch eine Korrektur erleiden.

Zur Bestätigung des gefundenen Dissoziationswertes wurden nunmehr Löslichkeitsuntersuchungen bei Nitrat-

zusatz gemacht. Durch Titration wurde der Silber- und Nitritgehalt ermittelt. Die Differenz gab das Silbernitrat. Die Dissoziation des letzteren wurde aus Leitfähigkeiten berechnet, wie sie Kohlrausch und Holborn[1]) nach Messungen von Löb und Nernst angeben. Die Dissoziation des Silbernitrats wurde als unbeeinflußt durch das Silbernitrit angesehen, da der starke Elektrolyt $AgNO_3$ wohl kaum durch geringe Mengen des schwächeren Silbernitrits beeinflußt wird.[2]) Die Menge dissoziierten Silbernitrits wurde erhalten, indem man vom Gesamtnitrit die oben berechnete Menge undissoziierten Nitrites abzog, die in jeder gesättigten Lösung zugegen sein muß und im Sinne der Nernstschen Theorie durch Zusätze nicht variiert werden kann. Die in dieser Weise berechneten Werte von L zeigen gute Konstanz, wie Tab. IV zeigt, dagegen zeigen die Werte der Spalte 4, welche das Produkt aus Gesamtsilber und Gesamtnitrit darstellen, naturgemäß keine Konstanz.

Tabelle IV.

No.	1. Silberkonz. durch Titration bestimmt	2. Nitritkonz. durch Titration bestimmt	3. $AgNO_3$ als Differenz	4. Silber × Nitrit	5. $L = [Ag^{\cdot}][NO_2^{\prime}]$
1.	0,0260	0,0260	0,0000	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
2.	0,0363	0,0209	0,0154	$7{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
3.	0,0510	0,0174	0,0336	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$
4.	0,0735	0,0156	0,0579	$11{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$

[1]) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte (1898) S. 162.

[2]) Vgl. z. B. Abegg, Die Theorie der elektrolyt. Dissoziation, S. 46, Stuttgart 1903.

Somit verbindet sich das Resultat der Potentialmessung mit der rein chemischen Untersuchung zu einem befriedigenden Ergebnis.

Die Leitfähigkeitsmessungen von Silbernitrit-Lösungen geben nicht ohne weiteres Aufschluß über ihren Dissoziationszustand, da die bei großen Verdünnungen ins Spiel tretende Hydrolyse die Beobachtung von Λ_0 verhindert.

Tabelle V.

Molekular-Leitfähigkeit von Silbernitrit-Lösungen (25°).

$AgNO_2$ Mol/l	Λ
0,0265 (gesättigt)	69,4
0,01325	81,9
0,00663	97,4
0,00331	110,5
0,00166	122,2
0,00083	137,8.

Da, wie wir wissen, bei Sättigung der Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = 0{,}55$$

ist, so muß

$$\Lambda_0 = \frac{69{,}4}{0{,}55} = 126$$

sein, wobei wir die Annahme machen, daß die Hydrolyse die Leitfähigkeit bei Sättigungskonzentration noch nicht wesentlich beeinflußt.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des $Ag^{\cdot}$-Ions bei 25° ist für unendliche Verdünnung zu 63 bekannt. Da die Grenzleitfähigkeit eines Salzes sich additiv aus den Wanderungsgeschwindigkeiten seiner Ionen zusammensetzt, so folgt für die des Nitritions

$$l_{NO_2} = 126 - 63 = 63.$$

Vogel[1]) fand durch Überführungsversuche an Bariumnitrit den hiermit gut stimmenden Wert 61,7 für eine

0,05 n $Ba(NO_2)_2$-Lösung. Der Wert $l_{NO_2} = 63$ liegt auch dem Werte für die Grenzleitfähigkeit des Kaliumnitrit im 1. Teil zu Grunde.

Für die Untersuchungen des 3. Teiles war es von Wichtigkeit, das Löslichkeitsprodukt in seiner Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen. Für 0° war die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes sehr einfach. Da nämlich die Hydrolyse von Salzlösungen mit fallender Temperatur stark zurückgeht, ließ sich bei 0° ein Grenzwert der Leitfähigkeit für Silbernitrit beobachten.

Tabelle VI.

Molekular-Leitfähigkeit von Silbernitrit bei 0°.

$AgNO_2$ Konz.	Λ
0,0113 (gesättigt)	44,77
0,00565	53,28
0,00283	61,17
0,00141	63,01

Danach ergibt sich für den Dissoziationsgrad der bei 0° gesättigten Lösung

$$\alpha = 0{,}70$$

Somit befinden sich in einer solchen Lösung von der Gesamtkonzentration 0,0113

0,0079 dissoz. Mol.

und 0,0034 undissoz. Mol.

und das Löslichkeitsprodukt ist

$$L_0 = 0{,}62 \cdot 10^{-4}$$

Für eine andere, namentlich für eine höhere Temperatur als 25° läßt sich L nicht ohne weiteres aus direkter Beobachtung finden, weil die Leitfähigkeitsmessung zu keinem Grenzwert führt. Da es jedoch wünschenswert war, L für eine solche Temperatur leidlich genau zu kennen, wurde folgender Weg für t = 33° eingeschlagen.

Die molekulare Leitfähigkeit der gesättigten (0,0370 n) Lösung wurde gemessen und ergab sich zu

$$\Lambda^{33^0} = 79{,}3$$

Für $\Lambda_0^{33^0}$ mußte ein Extrapolationsverfahren benutzt werden. Die Ionenbeweglichkeiten lassen sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur in ziemlich weiten Gebieten mit großer Genauigkeit als quadratische Funktionen darstellen:[1])

$$l_t = l_{18} \, (1 + \alpha \, (t-18) + \beta \, (t-18)^2)$$

Dieser Ausdruck für l_t enthält 3 Konstanten

$$l_{18}, \; \alpha, \; \beta,$$

zu deren Bestimmung wir l für 3 Temperaturen kennen müssen. Da wir die Grenzleitfähigkeiten von $AgNO_2$ für $t = 0^0$ und $t = 25^0$ kennen, und die Werte von l für das Silberion nach Kohlrausch für alle Temperaturen bekannt sind, so kennen wir auch $l_{NO_2}^{0^0}$ und $l_{NO_2}^{25^0}$[2]). Ein dritter Wert fehlt uns. Kohlrausch[3]) hat jedoch empirisch eine allgemeine Beziehung zwischen den Koeffizienten α und β gefunden und für alle untersuchten Ionenbeweglichkeiten mit großer Annäherung bestätigen können. Diese Beziehung lautet:

$$\beta = 0{,}0163 \; (\alpha - 0{,}0174)$$

Sie liefert uns die dritte Gleichung. So erhalten wir nach Durchführung der Rechnung:

$$l_{NO_2}^{18^0} = 57 \qquad \alpha = 0{,}0152 \qquad \beta = -\,0{,}000036$$

Danach berechnet sich

$$l_{NO_2}^{33^0} = 74{,}5$$

und unter Berücksichtigung des entsprechenden Wertes für das $Ag^{\cdot}$-Ion:

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

[2]) $l_{NO_2}^{25^0}$ wurde bereits oben zu 63 bestimmt.

[3]) Kohlrausch, Sitzungsber. der Berl. Akad. d. Wissensch. 1901, II, 1026.

$$l_{Ag}^{33^0} = 69{,}5$$

folgt für das Silbernitrit bei 33°

$$\Lambda_0 = 144$$

Der Dissoziationsgrad der bei 33° gesättigten Lösung ist also $\alpha = \frac{79{,}3}{144} = 0{,}55$, und sie enthält

$0{,}0340 \cdot 0{,}45 = 0{,}0153$ undissoz. Moleküle
$0{,}0340 \cdot 0{,}55 = 0{,}0187$ dissoz. „

und das Löslichkeitsprodukt bei 33° ist:

$$L_{33^0} = 3{,}5 \cdot 10^{-4}$$

Demnach ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Tabelle VIa.

Silbernitrit-gesättigte Lösungen.

Temp.	Menge des undissoziierten $AgNO_2$	L	Dissoz.-Konst. $k = \frac{L}{[AgNO_2]}$
0°	0,0034	$0{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$
25°	0,0117	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$
33°	0,0153	$3{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$

3. Teil.

Das Gleichgewicht des Silbernitrits mit Silbernitrat, Stickoxyd und Silber.

Wie bereits im vorigen Teil gelegentlich der Löslichkeitsversuche mit Silbernitrit erwähnt wurde, zersetzt sich die Lösung dieses Salzes bei Temperaturen von etwa 40° an merklich unter Abgabe von Stickoxyd und Ausscheidung von metallischem Silber. Da über diese Zersetzung, wie überhaupt über die aller Nitrite, in der Literatur nur unbestimmte, zum Teil einander widersprechende Angaben vorlagen, untersuchte ich den Vorgang näher. Bei Abschluß der Luft war das entstehende Gas farblos, erst bei Berührung mit dem Luftsauerstoff entstand braunes NO_2. Das abgeschiedene Silber war ein fast rein weißes, feines Pulver. Ferner reicherten sich die Lösungen an Silber-Ionen an, während das Nitrit verschwand. Es war daher anzunehmen, daß Nitrat entstand, und die Reaktion nach der Gleichung

$$2\ AgNO_2 = Ag + NO + AgNO_3$$

verlief.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde folgendermaßen verfahren: 3,0176 g Silbernitrit wurden in ein 100 ccm-Meßkölbchen gebracht, mit etwas Wasser versetzt und offen auf dem Wasserbade erhitzt. Es entwickelte sich Stickoxyd, und Silber schied sich ab. Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich alles Nitrit zersetzt. Darauf wurde mit Wasser auf das Volumen 100 ccm aufgefüllt, 10,02 ccm in eine gewogene Platinschale abpipettiert und auf dem Wasserbade zur Trockne

eingedampft. Der Rückstand wog 0,2626 g. Er wurde wieder gelöst, mit Cyankali versetzt und das Silber auf der Platinschale elektrolytisch abgeschieden. Das Gewicht des abgeschiedenen Silbers betrug 0,1659 g, somit 63,1 % des Lösungsrückstandes, während Silbernitrat 63,5 % Silber theoretisch enthält. Somit war der Übergang in Silbernitrat erwiesen. Ferner ergibt sich, daß die analysierte Lösung 0,1534n an Silber war, während sie 0,1960 n gewesen wäre, wenn sich alles Silbernitrit darin ohne Abscheidung von Silber gelöst hätte. Somit sind 78,3 % Silber von der Gesamtmenge in Lösung geblieben. Wäre die Reaktion glatt nach der obigen Gleichung verlaufen, so hätten es nur 50 % sein dürfen. Somit war zu viel Nitrat entstanden. Da also offenbar noch Sauerstoff in Reaktion getreten war, so lag es nahe, den Einfluß der Luft für das merkwürdige Resultat verantwortlich zu machen. Es wurden die Versuche daher im Stickoxydstrome wiederholt, und in der Tat ergaben sich günstigere Resultate; statt 50 % wurden jedoch noch immer einige 60 % erhalten. Die Versuche im NO-Strom hatten aber viele Nachteile, namentlich den, daß die Versuchsdauer eine ungeheuer lange wurde, da ja der Partialdruck von 1 Atm. NO, als eines der Reaktionsprodukte die Reaktion hemmen mußte. Daher waren Versuchsunterbrechungen unvermeidlich, und der Zutritt von Luft in kleinen Mengen kaum zu verhindern. Aus diesem Grunde wurden weitere Versuche im Stickstoffstrom ausgeführt. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und für den Versuch in einen Gasometer geleitet. Das Gas wurde vor Eintritt in die Reaktionsflasche durch alkalische Pyrogallollösung geleitet und stets nur ein langsamer Gasstrom angewandt. Bei einem solchem Versuche wurden nur 56,4 % des angewandten Silbers gefunden. Aber die Versuchsdauer betrug auch hier etwa 12 Stunden, so daß

minimale Mengen Sauerstoff nicht ausgeschlossen waren, die dem Wasser des Gasometers und anderen Fehlerquellen entstammen konnten, zumal die Pyrogallolabsorption des Sauerstoffs bekanntlich stets eine unvollkommene ist. In der Tat entsprach auch der Mehrbetrag an Sauerstoff gegenüber dem theoretischen Verhältnis von 50 % nur einer sehr geringen Gewichtsmenge, nämlich ca. 16 mg oder 12 ccm, welche bereits jene 6 % Fehler bedingten; denn die zur Verwendung gelangende Menge Silbernitrit konnte nur eine kleine sein, da sonst die Versuchsdauer zu groß geworden wäre, was wiederum neue Fehler mit sich bringen mußte. Jedenfalls ist der Einfluß des Sauerstoffs auf den Gang der Reaktion deutlich erwiesen, und wir können es als sicher gestellt erachten, daß die Reaktion bei seinem völligen Ausschluß genau nach der Gleichung

$$2\ AgNO_2 = Ag + NO + AgNO_3$$

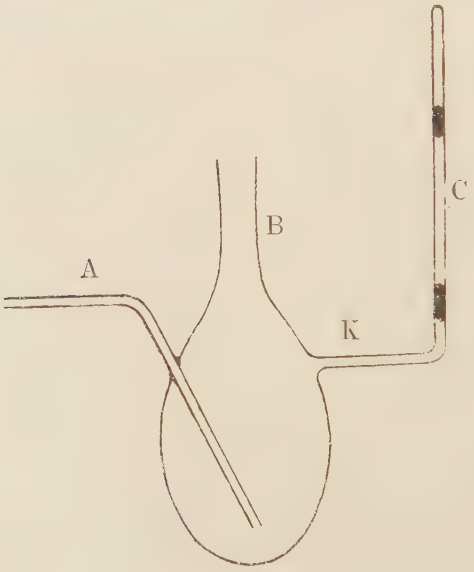
verlaufen würde.

Es scheint also, daß der Sauerstoff Nitrit direkt äußerst rasch zu Nitrat oxydieren kann. Nun wurde aber sonst bei Silbernitritlösungen oder Nitrit-Nitratgemischen stets beobachtet, daß sie recht beständig waren; eine Lösung, die an Silbernitrit gesättigt und in der festes Salz Bodenkörper war, blieb in ihrem Silbergehalt bei längerem Stehen praktisch konstant. Blieb jedoch eine Lösung, in der sich der obige Zersetzungsvorgang abgespielt hatte und in der $AgNO_2$ und Silber Bodenkörper waren, bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wuchs ihr Silbergehalt rasch. Demnach wirkt das fein verteilte Silber, das bei jener Reaktion entstand, auf die direkte Oxydation des Nitrits zu Nitrat durch Luftsauerstoff katalytisch stark beschleunigend.

Es war weiterhin wichtig, festzustellen, ob die Zersetzung des Silbernitrits zu einem meßbaren Gleich-

gewichtszustande führe, in dem sich ein bestimmter Druck des entwickelten NO einstellt. Zunächst wurde folgender Vorversuch gemacht: In ein Bombenrohr wurde Silbernitrit und Wasser gebracht, und alsdann zugeschmolzen. Das Rohr wurde etwa 10 Tage auf 60° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war noch Silbernitrit neben entstandenem Silber als Bodenkörper zu sehen. Alsdann wurde die Spitze des Rohres unter Wasser abgebrochen, und das ausströmende Gas in einem Meßzylinder aufgefangen. Unter Berücksichtigung des Volumens des Rohres sowie der Temperatur ergab sich, daß ein Druck von ca. 7 Atm. geherrscht hatte.

Nunmehr wurde eine genauere Versuchsmethode gewählt. Es wurden Flaschen aus dickwandigem Glase geblasen, welche die aus der Figur ersichtliche Gestalt



hatten. Seitlich war ein Kapillarrohr K angeschmolzen, welches oben geschlossen war. In der Kapillare befanden

sich zwei Quecksilberfäden, die ein Luftvolumen C einschlossen.[1]) In die Flasche wurde Silbernitrit gebracht, und zwar in so großer Menge, daß es stets Bodenkörper blieb. Ein zweites Rohr führte bis auf den Boden des Gefäßes. Durch dieses wurde vor dem Beginn des Versuches NO eingeleitet, bis alle Luft ausgetrieben war, dann bei B und schließlich bei A abgeschmolzen. Alsdann wurde die Flasche in ein Wasserbad gebracht, das durch einen hohlen Mantel mit siedendem Aceton ziemlich genau auf 55° gehalten wurde. Aus der Verkleinerung des Raumes C konnte man unter Berücksichtigung des anfänglichen äußeren Barometerdrucks vor dem Zuschmelzen, sowie einiger kleiner Korrekturen den in der Flasche herrschenden Druck ziemlich genau messen. Nach etwa 8—10 Tagen stellte sich ein Gleichgewichtszustand ein.

Da die Reaktion nach der Gleichung

$$2\,AgNO_2 = Ag + NO + AgNO_3$$

oder in Ionen-Schreibweise

$$Ag + 2\,NO_2' = Ag + NO + NO_3'$$

verlief, muß die Konstante des Gleichgewichts

$$k = \frac{[NO]\,[NO_3']}{[NO_2']^2}$$

sein, wo unter [NO] der Druck des Stickoxyds im Gleichgewicht zu verstehen ist. Silbermetall ist fester Bodenkörper, also von invariabler Konzentration. Wie man sieht, handelt es sich hier um einen Oxydations-Reduktionsvorgang. Zwei 3-wertige Stickstoffatome werden in ein 2- und ein 5-wertiges umgewandelt, haben also nach der Reaktion zusammen 7 Wertigkeiten, während sie vorher nur 6 hatten. Diese eine Ladung muß das ionisierte Silber hergeben, welches dabei seinerseits in den metal-

[1]) Vgl. Roloff und Nernst, Z. f. phys. Chemie, **17**, 346.

lischen Zustand übergeht. Wir können uns diese beiden Vorgänge getrennt denken, indem wir uns eine elektromotorische Kette

$$Ag \mid Ag \mid \begin{matrix} NO_2' \\ NO_3' \end{matrix}, NO \mid Platin$$

vorstellen. Ist die Kette geschlossen, und geht z. B. der + Strom in der Kette vom Pt zum Ag, so treten positive Ladungen am Platin ein und oxydieren $2\,NO_2'$ zu NO_3' und NO, während in dem anderen Halbelement gleichzeitig $Ag^{\cdot}$-Ion zu Ag entladen wird. Fließt dagegen der Strom umgekehrt, so geht Silber in Lösung, und gleichzeitig wird NO_3' und NO in $2\,NO_2'$ übergeführt. Je nach den Konzentrationsverhältnissen wird das eine oder das andere Paar der aneinander gekoppelten Vorgänge eintreten und erst dann ein Ende finden, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, d. h. wenn die Konzentrationen solche Werte erlangt haben, daß die Tendenzen

$$Ag \rightarrow Ag \quad \text{und}$$
$$2\,NO_2' \rightarrow NO + NO_3'$$

einander gleich sind. Für diesen Zustand muß also

$$k = \frac{[NO]\,[NO_3']}{[NO_2']^2}$$

bestehen.

Da wir Silbernitrit als Bodenkörper haben, ist

$$[Ag]\,[NO_2'] = L,$$

dem Löslichkeitsprodukt bei der betreffenden Temperatur. Somit ist

$$k = \frac{[NO]\,[NO_3']\cdot[Ag^{\cdot}]}{L^2}$$

Der NO-Druck ist somit noch nicht durch die Temperatur allein festgelegt, sondern hängt von der $Ag^{\cdot}$- und NO_3'-Konzentration ab. Das ist auch phasentheoretisch sofort einleuchtend. Wir haben die vier unabhängigen Bestandteile:

$$Ag,\ NO_2',\ NO,\ H_2O$$

und vier Phasen:

Silber, Silbernitrit, Lösung, Gasraum.

Legen wir also die Temperatur fest, so behalten wir noch eine Freiheit.

Wollen wir k bestimmen, so müssen wir das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits bei 55° kennen. Dies ist auf direktem Wege nicht möglich, da sich ja Silbernitrit bei dieser Temperatur zersetzt. Wir müssen uns daher damit begnügen, einen ungefähren Wert in Anschlag zu bringen. Als Hilfsmittel hierfür bietet sich die van 't Hoff'sche Formel für die Abhängigkeit einer Gleichgewichtskonstanten K von der Temperatur.

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{q}{R T^2}$$

Dabei bedeutet T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und q die negative molekulare Wärmetönung der betreffenden Reaktion, d. h. die Wärmemenge, die absorbiert wird, wenn ein Mol des im Nenner der Konstanten stehenden Systems entsteht. Unter der Annahme, daß q von der Temperatur nicht abhängt, läßt sich diese Gleichung leicht integrieren und erhält dann die Form

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Wollen wir q in kg-Kalorien erhalten, und statt der natürlichen mit den gewöhnlichen Logarithmen rechnen, so geht die Gleichung über in

$$\log \frac{K_1}{K_2} = 219\ q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Betrachten wir zunächst die Löslichkeit des undissoziierten Silbernitrits. Da die feste Phase in die Konstante nicht eingeht, repräsentiert die Konzentration an undissoziiertem $Ag\ NO_2$ bei Sättigung die Gleichgewichtskonstante. Entnehmen wir diese Konzentrationswerte der Tabelle VI für 0°, 25° und 33°, und kom-

binieren 0 und 25°, sowie 25 und 33°, so ergibt sich q, d. h. die Wärme, die gebraucht wird, um 1 Mol aus dem festen in den undissoziierten gelösten Zustand überzuführen:

$$0—25^\circ \text{ zu } 8{,}0 \text{ Cal.}$$
$$25—33^\circ \text{ zu } 6{,}1 \text{ Cal.}$$

Die Wärmetönung ist also zwischen 0 und 33° nicht konstant. Immerhin wird man, da die q-Variation nicht sehr groß ist, unter Annahme von q = 7 Cal. aus dem Löslichkeitswerte für 33° mit leidlicher Annäherung auf den bei 55° schließen können und erhält

$$[AgNO_2]_{55^\circ} = 0{,}033 \text{ Mol/l}$$

für Sättigung an Silbernitrit.

Zweitens wollen wir die Dissoziationskonstante

$$\frac{[Ag^\cdot][NO_2^\prime]}{[AgNO_2)}$$

für 55° finden. Während ihre Werte für 0 und 25° fast identisch sind, wie Tabelle VI zeigt, steigt sie für 33° an. Während also die mittlere Dissoziationswärme für 0—25° scheinbar klein, vielleicht sogar im Vorzeichen wechselnd ist, wird sie bei höherer Temperatur stark negativ. Wenn wir daher aus dem Gang von 25 auf 33° den Wert für 55° berechnen, so ist das sicher recht ungenau, da wir für eine Konstanz der Wärmetönung gar keine Anzeichen haben. Der so gefundene Wert $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ darf daher nur als eine erste, grobe Annäherung aufgefaßt werden.

Aus den beiden für 55° extrapolierten Zahlen berechnet sich durch Multiplikation

$$L_{55^\circ} = [Ag^\cdot][NO_2^\prime] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$$

Nunmehr können wir zur Feststellung des Wertes von

$$k = \frac{[NO][NO_3^\prime][Ag^\cdot]}{L^2}$$

übergehen.

Nachdem sich der NO-Druck in der Flasche konstant eingestellt und unter Berücksichtigung des Wasserdampfdruckes bei 55° zu 4,28 Atm. ergeben hatte, wurde der Apparat in ein Temperaturbad von 65° gebracht. In wenigen Tagen stieg der Druck auf 6,29 Atm., um dann konstant zu bleiben. Da der Temperatursteigerung ohne Gleichgewichtsverschiebung nur eine Drucksteigerung im Verhältnis der absoluten Temperaturen, also 338 : 328, entsprochen hätte, handelte es sich um eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur. Darauf wurde der Apparat wieder in das Bad von 55° gebracht. Nach 10 Tagen war der Druck wieder auf den alten Wert gesunken und blieb dort konstant. Das Gleichgewicht war somit ein wirkliches, ein reversibles Gleichgewicht. Gleichzeitig konnte man beobachten, wie sich in der Flasche Silbernitrit im Laufe der Tage in langen Nadeln neu bildete. Nunmehr wurde die Flasche geöffnet und in ein Temperaturbad von 25° gebracht, und der Silbergehalt nach einiger Zeit bestimmt. Die Lösung war 0,1903 n an Silber. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes war dabei nicht zu fürchten, da die Reaktion nur sehr langsam verlief. Nur Silbernitrit krystallisiert beim Abkühlen aus, da ja seine Löslichkeit bei 25° viel geringer als bei 55° ist. Da nun eine bei 25° gesättigte Silbernitritlösung 0,0117 Mol/l undissoziiertes Silbernitrit enthält, wurde dieser Betrag vom gefundenen Silbergehalt abgezogen. Der Rest — 0,1786 Mol/l — mußte als Nitrat in Lösung sein, da die Ionenlöslichkeit des Silbernitrits weder bei 25° noch bei 55° gegenüber einem solchen Überschuß an Silbernitrat in Betracht kommt. Somit wird

$$k = \frac{4{,}28 \cdot 0{,}1786^2}{1{,}5^2 \cdot 10^{-6}} = 6{,}07 \cdot 10^4$$

[1]) Ein Parallelversuch konnte nicht zu Ende geführt werden, da die Flasche explodierte.

Die vielleicht nicht ganz vollständige Dissoziation des Silbernitrats ist dabei nicht berücksichtigt.

Danach berechnet sich die freie Bildungsenergie A der Reaktion

$$Ag^{\cdot} + 2\,NO_2' \rightleftarrows Ag + NO + NO_3',$$

da

$$A = R\,T\,\ln k$$

ist, zu[1])

$$A = 7170 \text{ cal}$$

in kalorischem Maße, und in elektrischem zu

$$\varepsilon \cdot F = 30030 \text{ Coul.}$$

wo F die Ladung eines Grammäquivalentes, ε die Spannung des Vorganges

$$Ag^{\cdot} + 2\,NO_2' \longrightarrow Ag + NO + NO_3'$$

bei der Konzentrationseinheit der Reaktionsteilnehmer ist. Danach ist

$$\varepsilon = 0{,}31 \text{ Volt.}$$

Unsere früher betrachtete elektromotorische Kette (vgl. S. 45)

$$Ag \,|\, Ag^{\cdot} \,|\, \begin{matrix} NO_2' \\ NO_3' \end{matrix}, NO \,|\, \text{Platin}$$

würde also diese Spannung (bei 55°) zeigen, wenn die Ionenkonzentrationen sämtlich 1n wären, und die Nitrit-Nitratlösung mit NO von 1 Atm. gesättigt ist.

Der Vorgang

$$Ag \longrightarrow Ag^{\cdot}$$

verläuft, wie bekannt, bei Zimmertemperatur mit einer Kraft von — 0,77 Volt, wenn wir

$$H_2 \longrightarrow 2H^{\cdot}$$

gleich $\pm$ 0 setzen; die Abhängigkeit dieser Größe von der Temperatur ist nicht bekannt; doch dürfte ihr Wert für

[1]) Bzgl. der numerischen Werte der thermodynamischen Konstanten vgl. Z. f. Elektrochemie, **12**, 1 (1906).

55° nicht allzusehr von dem genannten abweichen. Unter Benutzung desselben ergibt sich

$$2\,NO_2 \longrightarrow NO + NO_3'$$

zu

$$-0{,}46 + R\,T\,\ln\frac{[NO_2']^2}{[NO]\,[NO_3']}\ \text{Volt}$$

d. h. die Kette

$$H_2 \,|\, H' \,\Big|\, \begin{matrix} NO_2' \\ NO_3' \end{matrix},\ NO \,|\, \text{Platin}$$

liefert bei Einheit der Konzentrationen eine Spannung von 0,46 Volt, und zwar ist Wasserstoff negativer Pol, Wasserstoff tritt in den Ionenzustand; danach ist Wasserstoff noch immer ein um 0,46 Volt, also wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als Nitrit, doch kann diese gegenseitige Stellung ganz verschoben werden durch die geringen Partialdrucke, die NO im allgemeinen besitzen wird, und die dem logarithmischen Zusatzgliede sehr große positive Werte erteilen können.

Dieses Resultat gibt uns für die im ersten Teil mehrfach hervorgehobene Zersetzlichkeit der Nitrite sowie die Abstufung ihrer Stabilitäten eine ausreichende Erklärung. Den schwach elektroaffinen Metallen entreißt das Nitrit mit seiner im allgemeinen recht starken Reduktionstendenz ihre positive Ladung, scheidet Metall ab und geht selbst in NO und Nitrat über. Wir können uns diesen Vorgang symbolisch veranschaulichen, indem wir an einem Wagebalken die Oxydationstendenzen des Metalles und des Nitrits anbringen. Je nachdem,

$$\begin{array}{l|l} M & 2\,NO_2' \\ \hline \downarrow M^{\cdot} \qquad\qquad NO_3' & \downarrow NO \end{array}$$

welche Tendenz die größere ist, wird sich der Ablauf der Reaktion regeln. — Da NO an einer frei stehenden Lösung wegen seiner Vereinigung mit dem Luftsauerstoff zu NO_2 nur minimale Konzentrationen erlangen kann, wird die

Oxydationstendenz des Nitrits stets überwiegen, und das Metall wird reduziert. Ist jedoch das Metall stärker elektropositiv als Wasserstoff, so wird das Nitrit sich bereits oxydieren können, indem es Wasserstoff-Ionen ihrer Ladung beraubt, die sich ja in geringem Betrage in jeder Lösung befinden. Da das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers

$$[H^{\cdot}]\,[OH^{\prime}] = \text{const.}$$

eingehalten werden muß, entstehen mehr und mehr Hydroxylionen. Besitzt nun das Metall ein schwer lösliches Hydroxyd, so werden die Hydroxylionen sofort weitgehend beseitigt und die Reaktion nimmt rasch ihren Fortgang. Dies ist z. B. beim Eisen der Fall. Gibt man zu einer Ferrolösung Nitrit, so entweicht sofort Stickoxyd, das die Ferrolösung in bekannter Weise braun färbt (vgl. I. Teil), und Hydroxyd fällt aus. Liegt dagegen ein noch stärkeres Kation, z. B. Kalium vor, so bleiben die Hydroxylionen in Lösung und vermindern gemäß dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers mehr und mehr die Konzentration der H·-Ionen, sodaß die reduzierende Kraft des Nitrits bald nicht mehr ausreicht, um den Vorgang $H^{\cdot} \rightarrow H$ in merklichem Maße zu bewirken. Daher wird ein Nitritsalz in alkalischer Lösung weit beständiger als in neutraler sein. —

Die Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Nitrit, Nitrat und NO auf elektromotorischem Wege soll den Gegenstand einer späteren Untersuchung bilden.

4. Teil.

Komplexbildung des Silbernitrits.

Während die Löslichkeit des Silbernitrits durch Zusatz von Silber-Ionen, wie wir sahen, erniedrigt wurde, findet durch Zusatz von Nitritionen eine Erhöhung der Löslichkeit statt. Dies läßt auf eine Komplexbildung schließen. In der Tat sind mehrere Silbernitritdoppelsalze in festem Zustande (vgl. 1. Teil) bekannt. Die folgenden Untersuchungen sollen den Nachweis eines Komplexsalzes in der Lösung bringen, sowie seinen Typus und seine Stabilität feststellen.

Wir nehmen an, daß sich der Komplex $Ag_m(NO_2)_n$ aus seinen Einzelionen nach dem allgemeinen Schema

$$m\,Ag^{\cdot} + n\,NO_2' \rightleftarrows Ag_m(NO_2)_n$$

bilde, wo m und n ganze Zahlen bedeuten. Der Komplex trägt alsdann n—m negative Ladungen. Dieser Vorgang wird zu einem Gleichgewichtszustand führen, der durch die Gleichgewichtskonstante

$$k_1 = \frac{[Ag^{\cdot}]^m\,[NO_2']^n}{[Ag_m(NO_2)_n]} \qquad (1)$$

charakterisiert ist.

Für die Bestimmung der Werte von m und n bediente ich mich der von Bodländer[1]) angegebenen Methode zur Ermittelung von Komplextypen durch Messung von Konzentrationsketten. Diese Methode beruht auf folgender Überlegung: Es mögen 2 Komplexlösungen vorliegen, in denen die Gleichgewichtsbedingung (1) erfüllt ist. Die

1) Festschr. f. Dedekind, Braunschweig 1901; s. auch Z. f. anorg Chemie **39**, 597 (1902).

Konzentrationen der Ionenarten beider Lösungen seien durch eckige Klammern mit den Indices 1 und 2 gekennzeichnet:

$$\frac{[Ag^{\cdot}]_1^{\,m}\,[NO_2']_1^{\,n}}{[Ag_m(NO_2)_n]_1} = k_1$$

$$\frac{[Ag^{\cdot}]_2^{\,m}\,[NO_2']_2^{\,n}}{[Ag_m(NO_2)_n]_2} = k_2$$

Nehmen wir an, daß der Komplex eine recht bedeutende Stabilität besitzt, so ist die Konzentration der freien Ag-Ionen klein gegenüber der des komplexen Ions. Dann bestimmt das z. B. in einer Kaliumnitritlösung in Lösung gebrachte Silbernitrit die Konzentration des Komplexes. Wählen wir diese in beiden Lösungen gleich, so folgt durch Kombination der beiden Gleichungen

$$\frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2} = \left(\frac{[NO_2']_2}{[NO_2']_2}\right)^{\frac{n}{m}} \qquad (2)$$

Messen wir die elektromotorische Kraft π der Kette:

Silber | Lösung 1 | Lösung 2 | Silber,

so ist nach der Nernst'schen Formel:

$$\pi = 0{,}059 \log \frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2} \quad (t = 25^0)$$

oder nach Gleichung (2):

$$\pi = 0{,}059 \log \left(\frac{[NO_2']_2}{[NO_2']_1}\right)^{\frac{n}{m}}$$

oder nach $\frac{n}{m}$ aufgelöst:

$$\frac{n}{m} = \frac{\pi}{0{,}059 \log \frac{[NO_2']_2}{[NO_2']_1}}$$

Ähnlich ist die Bestimmung von m. Wir wählen

$$[NO_2']_1 = [NO_2']_2,$$

was stets zu erreichen, wenn die Menge des gebildeten Komplexes klein ist gegenüber der Menge des Einzelions, wenn man also z. B. im vorliegenden Fall wenig Silbernitrit in einem großen Überschuß von Kaliumnitrit auf-

löst. Dagegen seien diesmal die Komplexkonzentrationen verschieden. Dann folgt durch Kombination der beiden Ausgangsgleichungen:

$$\frac{[Ag^{\cdot}]_1}{[Ag^{\cdot}]_2} = \left(\frac{[Ag_m\,(NO_2)_n]_1}{[Ag_m\,(NO_2)_n]_2}\right)^{\frac{1}{m}}$$

und die elektromotorische Kraft einer aus diesen Lösungen gebildeten Kette ist

$$\pi = \frac{1}{m}\,0{,}059\,\log\,\frac{[Ag_m\,(NO_2)_n]_1}{[Ag_m\,(NO_2)_n]_2}$$

mithin

$$m = \frac{0{,}059}{\pi}\,\log\,\frac{[Ag_m\,(NO_2)_n]_1}{[Ag_m\,(NO_2)_n]_2}$$

Somit sind m und n ermittelt.

Die Messungen wurden gegen die 1/10 Normal-Kalomelelektrode ausgeführt. Die Anordnung war stets die folgende:

Ag | Komplexlösung | $0{,}1_n$ KNO_2 | 0,1 KCl | N. E.

Die so ermittelten Potentialwerte der einzelnen Lösungen wurden im Sinne der Methode mit einander kombiniert. Folgende beiden Tabellen fassen die erhaltenen Resultate zusammen:

Tabelle VII.

No.	Lösung		Potential gegen in Volt	Lösung		m (berechnet)
	Konz. KNO_2	Komplex-konz.		Konz. KNO_2	Komplex-konz.	
1	0,584	0,0500	0,0170	0,584	0,0250	1,04
2	0,584	0,0500	0,0345	0,584	0,0125	1,03
3	0,584	0,0500	0,0520	0,584	0,00625	1,03
4	0,584	0,0500	0,0685	0,584	0,00313	1,04
5	0,292	0,0250	0,0175	0,292	0,0125	1,01
6	0,292	0,0250	0,0350	0,292	0,00725	1,02
7	0,292	0,0250	0,0510	0,292	0,00313	1,05

Tabelle VIII.

No.	Lösung		Potential gegen in Volt	Lösung		$\frac{n}{m}$ (berechnet)
	Konz. NO_2' Ion.	Komplex-konz.		Konz. NO_2' Ion.	Komplex-konz.	
1	0,379	0,0250	0,0295	0,219	0,0250	2,09
2	0,379	0,0125	0,0295	0,219	0,0125	2,09
3	0,379	0,00625	0,0295	0,219	0,00625	2,09
4	0,379	0,00313	0,0300	0,219	0,00313	2,11

Für die in Tab. VIII aufgenommenen Nitritionenkonzentrationen wurden die Dissoziationswerte für Kaliumnitrit aus Tab. I benutzt. Wie man sieht, muß der in der Lösung vorherrschende, wenn nicht überhaupt allein auftretende Komplex vom Typus $Ag(NO_2)_2'$ sein. Er entspricht also dem in fester Form bekannten Doppelsalz $2KNO_2 . 2 AgNO_2 . H_2O$.

Kennt man das Potential einer Lösung von bekanntem Silberionengehalt gegen die 1/10 Normalelektrode, so kann man nach der Nernst'schen Formel die Konzentration der Silberionen in den Komplexlösungen berechnen und demnach auch die Konstante des Komplexzerfalls

$$k_1 = \frac{[Ag^{\cdot}][NO_2']^2}{[Ag(NO_2)_2']}$$

finden. Nun ist die E. M. K. einer 0,083 Ionen-normalen Silbernitratlösung gegen die 1/10 Normalelektrode 0,398 Volt, und zwar ist Silber Niederschlagselektrode, also positiv. Danach ergeben sich folgende Werte für die Komplexkonstante:

Tabelle IX.

No.	Konz. NO_2' -Ionen	Konz. $Ag(NO_2)_2'$	E. M. K. gegen 0,1 N. E.	Konz. $Ag^{\cdot}$-Ionen (berechnet)	$k_1 = \frac{[Ag^{\cdot}][NO_2']^2}{[Ag(NO_2)_2]}$
1	0,379	0,0500	0,2655	$4{,}71.10^{-4}$	$1{,}35.10^{-3}$
2	0,379	0,0250	0,2485	$2{,}43.10^{-4}$	$1{,}39.10^{-3}$
3	0,379	0,0125	0,2310	$1{,}23.10^{-4}$	$1{,}41.10^{-3}$
4	0,379	0,00625	0,2135	$6{,}20.10^{-5}$	$1{,}42.10^{-3}$
5	0,379	0,00313	0,1970	$3{,}25.10^{-5}$	$1{,}50.10^{-3}$
6	0,219	0,0250	0,2780	$7{,}68.10^{-4}$	$1{,}47.10^{-3}$
7	0,219	0,0125	0,2615	$4{,}03.10^{-4}$	$1{,}55.10^{-3}$
8	0,219	0,00625	0,2430	$1{,}96.10^{-4}$	$1{,}50.10^{-3}$
9	0,219	0,00313	0,2270	$1{,}05.10^{-4}$	$1{,}61.10^{-3}$
				Mittel	$1{,}47.10^{-3}$

Die für k_1 gefundenen Werte steigen ein wenig mit fallender Konzentration des Kaliumnitrites wie des Silbernitrites. Doch ist es schwer, aus den geringen Abweichungen einen bestimmten Schluß zu ziehen. Die mangelhafte Kenntnis des Dissoziationsgrades für Kaliumnitrit, wie sie Leitfähigkeitsbestimmungen leicht mit sich bringen können, kann bereits für die Inkonstanz verantwortlich sein. Andererseits ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß in geringem Maße noch andere Komplexe ins Spiel treten, z. B. Komplexe mit höherem Nitritgehalt, die mit wachsender Nitritkonzentration an Konzentration gewinnen und den Gang der Konstanten in dem beobachteten Sinne bewirken können.

Wir haben bisher den Silbernitritkomplex nur hinsichtlich seiner Entstehungsweise aus den Einzelionen betrachtet. Um den Komplex jedoch vollständig zu charakterisieren, müssen wir ihn noch von einem anderen Standpunkte aus untersuchen. Gemäß der Abegg-Bod-

länderschen Auffassung der Komplexverbindungen entsteht ein Komplexion durch Anlagerung eines Einzelions an einen Neutralteil. In unserem Falle wäre also $AgNO_2$ der Neutralteil, während NO_2' das Einzelion ist. Der Komplex entsteht dann nach dem Schema:

$$m\,AgNO_2 + n\,NO_2' \rightleftarrows Ag_m(NO_2)_{m+n}$$

Hierbei hat jedoch n nicht die nämliche Bedeutung wie früher, sondern ist im alten Sinne n—m. Auch dieser Vorgang wird nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande verlaufen, dem die Konstante k_2 entsprechen möge:

$$k_2 = \frac{[Ag_m(NO_2)_{m+n}]}{[AgNO_2]^m[NO_2']^n}$$

Diese Konstante können wir aus der Löslichkeitserhöhung[1]) bestimmen, die Silbernitrit in Nitritlösungen gegenüber reinem Wasser erfährt.

In jeder mit Silbernitrit gesättigten Lösung muß die Menge des undissoziierten Silbernitrits, $[AgNO_2]$ einen konstanten Betrag haben, den wir mit b bezeichnen wollen. Danach ist sofort ersichtlich, daß in mit Silbernitrit gesättigten Nitritlösungen auch

$$\frac{[Ag_m(NO_2)_{m+n}]}{[NO_2']^n} = k_2\,b^m = k_2'$$

einen konstanten Wert haben muß. Bestimmt man den Silbergehalt solcher Lösungen, so muß man ihn stets um b verkleinern, um die Menge c des als Komplex vorhandenen Silbers zu finden, wobei man die Annahme macht, daß keine diesem Betrage gegenüber wesentlichen Mengen freier Silberionen vorhanden sind. Ist a die von Anfang an in Lösung befindliche Menge an Nitritionen, so ergibt sich für das Gleichgewicht leicht:

$$[NO'] = a - \frac{n}{m}c$$

[1]) Vgl. Shereill, Z. f. phys. Chemie **43** (1903) 705.

$$[Ag_m\ (NO_2)_{m+n}] = \frac{c}{m}$$

und es ist

$$k_2' = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{n}{m}c\right)^n}$$

Dieser Ausdruck muß also durch geeignete Wahl der Koeffizienten m und n zur Konstanz gebracht werden.

Zur Ausführung des Versuches wurden Bariumnitritlösungen benutzt, deren Nitritionenkonzentration nach Leitfähigkeitsangaben von Vogel[1]) berechnet wurden. Sämtliche Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten doppelt angesetzt, und die Flaschen so lange im Thermostaten geschüttelt, bis beide Parallelversuche eine gleiche Silberkonzentration zeigten. Die folgende Tabelle X enthält den Wert von k_2' für m = 1 und n = 1.

Tabelle X.

No.	Titratrionsbest. Nitrit	Titratrionsbest. Silber	NO_2— 2Ag = a—c	NO_2'— Ionen (a—c) α	Ag—b = c	$k_2' = \frac{c}{(a-c)\alpha}$
1	0,9921	0,0625	0,8671	0,525	0,0508	0,097
2	0,8609	0,0554	0,7501	0,473	0,0437	0,092
3	0,0810	0,0495	0,7020	0,449	0,0378	0,084
4	0,5822	0,0379	0,5064	0,355	0,0262	0,074
5	0,4876	0,0327	0,4222	0,310	0,0210	0,068
6	0,3089	0,0239	0,2611	0,209	0,0122	0,058
7	0,2020	0,0202	0,1616	0,132	0,0085	0,064
8	0,1134	0,0173	0,0788	0,0678	0,0056	0,083
					Mittel:	0,077

[1]) Z. f. anorg. Chemie **35**, 407.

Für b wurde der im zweiten Teile gefundene Wert 0,0117 benutzt. Die Konstanz von k_2' ist keine sehr befriedigende, doch bei weitem besser als bei jeder anderen Festsetzung von m und n. Doch ist diese mangelhafte Konstanz nicht allzu verwunderlich. Unser Ausdruck für k_2' gilt um so exakter, je stabiler der Komplex ist; der vorliegende besitzt jedoch keine allzu große Stabilität, wie man erkennt, wenn man z. B. seine Konstante k_1 mit der entsprechenden Konstanten des Quecksilberkomplexes[1]) vergleicht. Da auch hier die Komplexbildung bei hoher Nitritkonzentration ansteigt, wie der Gang der Konstanten zeigt, so ist wiederum der Schluß naheliegend, daß noch ein nitritreicherer Komplex in geringen Mengen zugegen ist. Immerhin deckt sich unser Resultat mit dem früheren; der Komplex bildet sich nach der Gleichung:

$$Ag\,NO_2 + NO_2' = Ag\,(NO_2)_2'$$

und sein Typus ist der gleiche wie nach der elektromotorischen Bestimmungsweise.

Interessant ist das Löslichkeitsverhalten des Silbernitrits in Nitritlösungen, wie sich aus Tabelle X ergibt. Die Komplexbildung ist nicht so stark, als daß bereits durch geringe (bis ca. 0,3 n) Kaliumnitritzusätze die Löslichkeit des Silbersalzes vermehrt wird. Vielmehr macht sich in diesen niedrigen Konzentrationen der die Löslichkeit erniedrigende Einfluß des Nitrits als eines gleichionigen Zusatzes geltend und überwiegt die Löslichkeitserhöhende Komplexbildung. Erst bei höheren Konzentrationen steigt die Löslichkeit rasch an, d. h. die Komplexbildung tritt in den Vordergrund. Fällt man also aus einer Silbernitratlösung durch Kaliumnitrit Silbernitrit aus, so läßt sich ein kleiner Überschuß des letzteren be-

[1]) Vgl. 5. Teil. Die dort angeführte Konstante entspricht jedoch $\frac{1}{k_1}$.

stimmen, bei dem die Löslichkeit des Silbernitrits ein Minimum ist. Hierin ähnelt das Silbernitrit dem Thallooxalat, für welches Abegg und Spencer[1]) ein gleiches Verhalten gegenüber Oxalatzusätzen gefunden haben.

Es war

$$k_1 = \frac{[Ag^{\cdot}][NO_2^{\prime}]^2}{[Ag(NO_2)_2^{\prime}]}$$

$$k_2^{\prime} = \frac{[Ag(NO_2)_2^{\prime}]}{[NO_2^{\prime}]}$$

Durch Multiplikation der beiden Gleichungen folgt für gesättigte Silbernitritlösungen:

$$k_1 \cdot k_2^{\prime} = [Ag^{\cdot}]\,[NO_2^{\prime}].$$

Das ist aber nichts anderes als das Löslichkeitsprodukt L des Silbernitrits, und wir finden auf diesem Wege unter Benutzung der Mittelwerte der für die Konstanten k_1 und $k_2^{\prime}$ bestimmten Größen:

$$L = k_1 \cdot k_2^{\prime} = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$$

während die direkte Untersuchung

$$L = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$$

ergab. Die Übereinstimmung ist eine relativ gute, wenn wir bedenken, auf welchen Umwegen wir L jetzt erhalten haben, und wie unsicher $k_2^{\prime}$ definiert war. Dazu kommt noch, daß $L = 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ in der Tat ein etwas zu hoher Wert für das Löslichkeitsprodukt ist, wie wir jetzt zeigen wollen.

Wie wir sahen, befinden sich in jeder Lösung, die $Ag^{\cdot}$- und $NO_2^{\prime}$-Ionen enthält, auch komplexe Ionen vom Typus $Ag(NO_2)_2^{\prime}$, und zwar in einer Menge, wie sie der Konstanten k_1 entspricht. Als wir aber das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits direkt durch Potentialmessung und Löslichkeitsbeeinflussung ermittelten, lag die Annahme zu Grunde, daß der gesamte Silbergehalt, der nicht in

1) Z. f. anorg. Chemie, **46** (1905), 406.

Ionenform vorhanden war, als undissoziiertes $AgNO_2$ in Rechnung zu bringen sei. Das Vorhandensein von Komplexionen, eine Selbstkomplexbildung des Silbernitrits, wurde nicht in Betracht gezogen. Wie wir jetzt wissen, kann dieses Verfahren nicht exakt sein, und seine Berechtigung wird sich nur dann erweisen lassen, wenn wir zeigen, daß die Selbstkomplexbildung in einer gesättigten Silbernitritlösung sehr klein sein muß. Ist dies der Fall, so haben wir das Löslichkeitsprodukt des Silbernitrits auf Grund einer erlaubten, vereinfachenden Annahme gefunden.

In einer gesättigten $AgNO_2$-Lösung befinden sich also nach unserer jetzigen Auffassung folgende Ionen- und Molekelarten, deren Konzentrationsbezeichnungen wir in Klammern beifügen:

$$Ag^{\cdot}(a);\ Ag(NO_2)_2'(x);$$
$$NO_2'(b);\ AgNO_2(y).$$

Der gesamte Silber-Titer sei zu c gefunden. Dann sind die obigen Konzentrationen, wie man leicht sieht, durch folgende Gleichungen verbunden:

$$a + y + x = c$$
$$b + y + 2x = c,$$

woraus

$$b = a - x$$

folgt. Schließlich erfordert das Komplexgleichgewicht

$$\frac{a(a-x)^2}{x} = k_1 \quad .$$

Nach dieser Gleichung berechnet sich die Menge der Komplexionen in der gesättigten Silbernitritlösung, wenn in ihr a die durch Potentialmessung bekannte $Ag^{\cdot}$-Ionenmenge ist.

Unter Benutzung der früher gegebenen Zahlenwerte von a und k_1 findet man

$$x = 0{,}0017 \text{ Mol/l}$$

Danach bleibt die Konzentration der komplexen Ionen zwar dem absoluten Betrage nach recht klein und es ist erklärlich, daß unsere Vereinfachungs-Annahmen zu einem befriedigenden Resultate führten. Immerhin wird der Wert von L, wenn man in dieser Weise rechnet, etwas beeinflußt und ergibt sich nur zu

$$L = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$$

Diese Korrektur wurde jedoch im 3. Teil nicht berücksichtigt, da sie sich nicht für die Werte von L_0 und L_{33} anbringen ließ, und außerdem für die Genauigkeit der dort ausgeführten Extrapolationen nicht in Betracht kam.

5. Teil.

Der Quecksilbernitrit-Komplex.

Setzt man zu einer Merkuronitratlösung Nitrition hinzu, so fällt momentan Quecksilber aus, und in der Lösung sind nur noch Merkuri-Ionen analytisch nachzuweisen. Dieser Vorgang der Selbst-Oxydation-Reduktion, für den in neuerer Zeit zahlreiche Analoga gefunden worden sind, verläuft nach der Gleichung:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} = Hg + Hg^{\cdot\cdot}$$

Er muß jedoch bei einem gewissen Gleichgewichtszustande Halt machen, da metallisches Quecksilber nur bei einem bestimmten Konzentrationsverhältnis Merkuro : Merkuri beständig sein kann. Nach Messungen von Abel[1]) ist dieser Gleichgewichtswert

$$\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = 120$$

Im scheinbaren Widerspruch zeigt die gewichtsanalytische Untersuchung, daß der obige Vorgang unter dem Einflusse des Nitritions (im Überschuß) praktisch quantitativ verläuft, indem die Quecksilberkonzentration einer Merkuronitratlösung durch Nitritzusatz genau auf die Hälfte herabsinkt, wenn man ihr Volumen konstant hält. Dies wurde folgendermaßen nachgewiesen:

Gleiche Volumina, je 20 ccm, einer Merkuro-Nitratlösung wurden auf 100 ccm aufgefüllt, einmal nur unter Wasserzusatz, das andere Mal unter Beifügung von

[1]) Z. f. anorg. Chemie **26**, 377 (1901).

Kaliumnitrit. Nachdem sich der Quecksilberniederschlag der zweiten Lösung abgesetzt hatte, wurde in gleichen Teilen beider Lösungen das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Die Fällung des Quecksilbers in Nitritlösungen machte anfangs Schwierigkeiten, da sich stets große Schwefelmengen abschieden. Um dem zu begegnen, wurde das Nitrit vor der Analyse durch Permanganat zu Nitrat oxydiert. Es wurden gefunden in

Lösung 1: $0{,}0340 = 2 \cdot 0{,}0170$ g
Lösung 2: $0{,}0173$ g

Dieser praktisch vollständige Verlauf der Reaktion

$$Hg_2^{\cdot\cdot} = Hg^{\cdot\cdot} + Hg,$$

die übrigens ohne jede oxydierende oder reduzierende Teilnahme des Nitrits verlief — der Nitritgehalt blieb unbeeinflußt —, legte die Ansicht nahe, daß die meisten der entstehenden Merkuri-Ionen nicht als solche bestehen blieben, sondern in undissoziiertes Quecksilbernitrit oder in einen recht stabilen Komplex übergeführt würden. Der ersteren Annahme standen die Leitfähigkeitsmessungen an Quecksilbernitrit von Ley und Kissel (vgl. I. Teil) entgegen, nach denen dieses Salz zwar wenig, aber doch merklich dissoziiert ist. Um den Nachweis eines komplexen Quecksilber-Nitritions in Lösung zu führen, wurde wiederum die Bodländer'sche Methode angewendet. Es konnten nur Lösungen mit recht geringem Quecksilbergehalt untersucht werden, da sich konzentriertere Lösungen nach kurzer Zeit unter Trübung zersetzten. Der Quecksilbergehalt der Lösungen war dadurch bekannt, daß sie aus konzentrierteren, gewichtsanalytisch untersuchten, durch Verdünnung hergestellt wurden. Die folgenden beiden Tabellen geben die Versuchsresultate wieder, welche zur Bestimmung von m und n führten.

Tabelle XI.

No.	Lösung		Potential gegen	Lösung		$\frac{n}{m}$ (berechnet)
	Komplex-Konz.	Konz. NO_2'-Ionen		Komplex-Konz.	Konz. NO_2'-Ionen	
1	0,0110	0,1097	0,0530	0,0110	0,280	4,4
2	0,0110	0.1097	0,0444	0,0110	0,252	4,2
3	0,0110	0,1097	0,0341	0,0110	0,212	4,0
4	0,0110	0,1097	0,0204	0,0110	0,166	3,9
5	0,00137	0,140	0,0323	0,00137	0,324	4,1
6	0,000549	0,160	0,0212	0,000549	0,240	4,1
7	0,000549	0,160	0,0108	0,000549	0,195	4,1
8	0,000275	0,156	0,0225	0,000275	0,240	4,1
9	0,000270	0,156	0,0145	0,000275	0,206	4,1

Tabelle XII.

No.	Lösung		Potential gegen	Lösung		m (berechnet)
	Komplex-Konz.	Konc. NO_2'-Ionen		Komplex-Konz.	Konz. NO_2'-Ionen	
1	0,0110	0,229	0,0337	0,00137	0,229	0,8
2	0,0110	0,183	0,0335	0,00137	0,183	0.8
3	0,0110	0,1331	0,0350	0,00137	0,1331	0,8
4	0,000548	0,233	0,0145	0,000275	0,233	0,6
5	0,000548	0,1325	0,0090	0,000275	0,1325	1,0

Für die Anwendung der Nernstschen Formel muß man beachten, daß hier beim Quecksilber an Stelle des Zahlenfaktors 0,059 der Wert 0,059/2 zu setzen ist, da es sich um ein zweiwertiges Metall handelt.

Die Messungen boten einige Schwierigkeit, da die Potentiale sich oft im Laufe einiger Tage um 1—3 Millivolt

änderten. Trotzdem muß das Resultat als ein eindeutiges bezeichnet werden, indem die Mehrzahl der Messungen für einen Komplex vom Typus $Hg(NO_2)_4''$ spricht. Damit im Einklang steht, daß ein festes Doppelsalz $2\,KNO_2 . Hg(NO_2)_2$ bekannt ist. Die obigen Tabellen XI und XII enthalten nicht die direkt bestimmten Potentialwerte. Die Messungen

Tabelle XIII.

No.	Lösung		Konz. NO_2'-Ionen	Potential gegen 0,1 N. E.	$k = \frac{[Hg(NO_2)_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[NO_2']^4}$
	Komplex-Konz.	KNO_2-Konz.			
1	0,0110	0,4142	0,280	0,1319	$3{,}6 . 10^{13}$
2	0,0110	0,3439	0,252	0,1405	$2{,}8 . 10^{13}$
3	0,0110	0,2752	0,212	0,1508	$2{,}5 . 10^{13}$
4	0,0110	0,2030	0,166	0,1645	$2{,}3 . 10^{13}$
5	0,0110	0,1321	0,1097	0,1849	$2{,}4 . 10^{13}$
6	0,00137	0,477	0,324	0,0947	$4{,}5 . 10^{13}$
7	0,00137	0,166	0,140	0,1370	$4{,}8 . 10^{13}$
8	0,000549	0,317	0,240	0,1008	$3{,}7 . 10^{13}$
9	0,000549	0,244	0,195	0,1112	$3{,}8 . 10^{13}$
10	0,000275	0,311	0,240	0,0890	$4{,}7 . 10^{13}$
11	0,000275	0,251	0,206	0,0970	$4.6 . 10^{13}$
12	0,000275	0,190	0,156	0,1115	$4{,}5 . 10^{13}$
13	0,000549	0,195	0,160	0,1220	$3{,}6 . 10^{13}$
14	0,0110	0,2995	0,229	0,1475	$2{,}4 . 10^{13}$
15	0,00137	0,2995	0,229	0,1138	$4{,}1 . 10^{13}$
16	0,0110	0,2269	0,183	0,1590	$2{,}4 . 10^{13}$
17	0,00137	0,2269	0,183	0,1255	$4{,}0 . 10^{13}$
18	0,0110	0,1557	0,1331	0,1755	$2{,}3 . 10^{13}$
19	0,00137	0,1557	0,1331	0,1405	$4{,}4 . 10^{13}$
20	0,000548	0,304	0,233	0,1056	$2{,}9 . 10^{13}$
21	0,000275	0,304	0,233	0,0911	$4{,}5 . 10^{13}$
22	0,000548	0,155	0,1325	0,1270	$2{,}8 . 10^{13}$
23	0,000275	0,155	0,1325	0,1180	$2{,}8 . 10^{13}$
				Mittel:	$3{,}5 . 10^{13}$

wurden nämlich gegen die 1/10 Normalelektrode ausgeführt, und die so erhaltenen Werte sind in die folgende Tabelle XIII aufgenommen. Da uns die Merkuri-Ionenkonzentration der Kalomelelektrode bekannt ist, so können wir die Merkuri-Ionenkonzentrationen der Komplexlösungen gemäß der Nernstschen Formel ermitteln. In allen Fällen war die Normalelektrode negativ, also Lösungselektrode. Für die Konzentration der Merkuro-Ionen in der Normalelektrode wurde auf Grund der Messungen von Ley und Heimbucher[1]) der Wert $2{,}0 . 10^{-16}$ angenommen. Da in der Normalelektrode Merkuro- und Merkuri-Ionen mit metallischem Quecksilber im Gleichgewicht sind, so ist

$$\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = 120 \quad ,$$

somit auch die Merkuri-Konzentration bekannt. Die so ermittelten Zahlenwerte für die Konstante k, die Beständigkeitskonstante des komplexen Anions, sind zwar nicht ganz konstant, doch muß das Resultat befriedigen, da ein kleiner Fehler der Nitritionenkonzentration wie ihn die ungenügende Kenntnis des Dissoziationsgrades leicht mit sich bringt, für die Konstante, in die 4. Potenz erhoben, wirksam wird.

Dieser Quecksilbernitritkomplex fügt sich mit seiner Beständigkeitskonstante einer Reihe von Merkurikomplexen des gleichen Typus an, die Sherrill[2]) untersucht hat. Die von Sherrill angegebenen Werte für die Konstanten bedürfen jedoch einer Korrektur, die ich in der folgenden Tabelle XIV angebracht habe, da ihrem Werte eine andere Merkuro - Ionenkonzentration der Kalomelelektrode zu Grunde liegt, als die neuerdings von Ley und Heimbucher bestimmte. Die

[1]) Z. f. Elektrochemie **10** (1904), 301.
[1]) Z. f. phys. Chemie **43** (1903), 705.

Stabilität der Komplexe sinkt vom Cyan über Jod und Brom zum Chlor, dem seinerseits wieder der Nitritkomplex an Beständigkeit unterlegen ist. Letzterer ist etwa 500mal so wenig stabil als der Chloridkomplex.

Tabelle XIV.

$Hg\ (CN)_4''$	$4{,}5 \cdot 10^{41}$
$Hg\ J_4''$	$3{,}4 \cdot 10^{30}$
$Hg\ Br_4''$	$7{,}7 \cdot 10^{21}$
$Hg\ Cl_4''$	$1{,}6 \cdot 10^{16}$
$Hg\ (NO_2)_4''$	$3{,}5 \cdot 10^{13}$

Diese Stellung des Nitritkomplexes zum Chloridkomplex gestattete eine weitere, unabhängige Bestimmung der Konstante k des ersteren. Bekanntlich ist Quecksilberchlorür in Chloridlösung löslicher als in Wasser,[1]) da unter Abscheidung von metallischem Quecksilber Merkuri-Ionen in Lösung gehen und den von Sherrill bestimmten Chloridkomplex bilden. Setzt man daher Kalomel zu einer Kalium-Chloridlösung, so schwärzt sich der Bodenkörper etwas, und in der Lösung läßt sich eine kleine, aber gewichtsanalytisch feststellbare Menge von Quecksilber nachweisen. Bringt man nun Kalomel in eine Nitritlösung, so werden in ähnlicher Weise die wenigen, durch die minimale Wasserlöslichkeit des Quecksilberchlorürs erzeugten Merkuro-Ionen z. T. unter Quecksilberabscheidung Merkuri-Ionen bilden und diese wieder durch das Nitrit in den recht stabilen Komplex hineingezogen werden; infolgedessen wird sich mehr $Hg_2\ Cl_2$ lösen u. s. f. bis das Komplexgleichgewicht, das Merkuri-Merkuro-Gleichgewicht und das Löslichkeitsprodukt des Kalomels gleichzeitig erreicht sind. Der Vorgang ist ganz

[2]) Richards, Z. f. phys. Chemie **24**, 39.
Sherrill, l. c.
Weyl, Diss. Karlruhe 1905.

ähnlich der Kalomellösung in Kaliumchlorid, nur ist der Nitritkomplex wesentlich unbeständiger, also wird auch der lösende Einfluß des Nitrits ein geringerer sein. In der Tat muß man, wie der Versuch zeigte, recht starke Nitritlösungen und wenig Kalomel anwenden, um die Schwärzung des Bodenkörpers deutlich zu erkennen, die bei Chloridlösung stets gut wahrnehmbar ist. Gleichzeitig läßt sich in der Lösung eine kleine Menge von Chlorionen nachweisen.

Nun wäre es scheinbar konsequent anzunehmen, daß sich in einer solchen Nitritlösung auch Chloridkomplex bildet, da ja Chlorionen und Merkurrionen zugegen sind. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß der Chloridkomplex in diesem Falle, trotz seiner größeren Stabilität dem Nitritkomplex gegenüber völlig zu vernachlässigen ist, da die Nitritionen gegenüber den Chlorionen an Konzentration so weit überlegen sind. Die Stabilitätskonstanten seien k_{Cl} und k_{NO_2}. Dann ist, wie wir schon gesehen hatten, ungefähr

$$\frac{k_{Cl}}{k_{NO_2}} = 500$$

Nun dürfte in allen diesen Lösungen die Konzentration der Cl′-Ionen kaum den Wert 0,001 Mol/l übersteigen, wie schon die schwache Chlorionenreaktion, aber noch exakter die nachherigen Messungen zeigen. Wenden wir eine 0,1n NO_2'-Ionenlösung an, so ist also

$$k_{Cl} = \frac{[Hg\,Cl_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}]\,(0{,}001)^4}$$

$$k_{NO_2} = \frac{[Hg\,(NO_2)_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}]\,(0{,}1)^4}$$

somit

$$\frac{[Hg\,Cl_4'']\cdot 10^{-4}}{[Hg\,(NO_2)]_4''\cdot 10^{-12}} = \frac{k_{Cl}}{k_{NO_2}} = 500$$

und

$$\frac{[Hg\,Cl_4'']}{[Hg(NO_2)_4'']} = 5 \cdot 10^{-6},$$

d. h., wenn der Nitritkomplex die Konzentration 1 hätte, so würde der des Chlorids nur $5 \cdot 10^{-6}$n in der Lösung auftreten. Somit ist diese Komplexbildung zu vernachlässigen.

In einer an Kalomel gesättigten Nitritlösung liegen also im wesentlichen folgende Gleichgewichte vor:

$$\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]} = 120 \qquad (a)$$

$$k_{NO_2} = \frac{[Hg(NO_2)_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[NO_2']^4} \qquad (b)$$

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}]\,[Cl']^2 = L \qquad (c)$$

wo L das Löslichkeitsprodukt des Kalomels bedeutet. Wir ersetzen nach (a) die Konzentration der Merkuri-Ionen:

$$k_{NO_2} = \frac{[Hg\,(NO_2)_4''] \cdot 120}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]\,[NO_2']^4}$$

Die Lösung war anfangs völlig von Chlorid frei. Mit jedem $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion, das in Lösung ging, traten 2 Chlorionen gleichzeitig ein. Die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen blieben z. T. $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen, teils setzten sie sich in Hg und $Hg^{\cdot\cdot}$ um, teils bildeten sie Komplex. Es ist also

$$\tfrac{1}{2}[Cl] = [Hg_2^{\cdot\cdot}] + [Hg^{\cdot\cdot}] + [Hg\,(NO_2)_4]$$

Die beiden ersten Glieder der rechts stehenden Summe sind gegenüber dem dritten sehr klein, da das Löslichkeitsprodukt des Kalomels ($1{,}73 \cdot 10^{-18}$) eingehalten werden muß. Es ist also mit großer Annäherung:

$$\frac{1}{2}[Cl'] = [Hg(NO_2)_4'']$$

Setzen wir dies in unsere Gleichung für k_{NO_2} ein, so folgt

$$k_{NO_2} = \frac{[Cl'] \cdot 120}{2[Hg_2^{\cdot\cdot}]\,[NO_2']^4}$$

Schließlich ist nach (c)

$$[Cl'] = \sqrt{\frac{L}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}}$$

Somit ist

$$k_{NO_2} = \frac{120 \cdot L^{\frac{1}{2}}}{2[Hg_2^{\cdot\cdot}]^{\frac{3}{2}}[NO_2']^4} = \frac{7{,}9 \cdot 10^{-8}}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]^{\frac{3}{2}}[NO_2']^4}$$

Die Konzentration der Merkuroionen läßt sich durch Messung gegen die N. E. ermitteln, und da man von bekannten Nitritlösungen ausgeht, sind alle Größen der rechten Seite bestimmt. Die Messungen wurden sämtlich doppelt angesetzt. Auch hier waren die Potentiale meist um 1—3 Millivolt inkonstant. Die aufgeführten Werte sind die Mittel aus mehreren Messungen.

Wie Tab. XV zeigt, ist die Konstanz von k für höhere Nitrit-Konzentrationen eine recht gute. Dagegen tritt bei kleineren Konzentrationen (0,1n) ein starker Anstieg der Konstanten ein. Wahrscheinlich ist hier die Komplexbildung bereits eine so schwache, daß unsere Annahmen

Tabelle XV.

Kaliumnitritlösungen mit Kalomel gesättigt (25°)

No.	Konz. KNO_2	NO_2'-Ion	Potential gegen 0,1 N.E.	Konz. der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen (berechnet)	$k = \frac{[Hg(NO_2)_4^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}][NO_2']^4}$
1	0,2497	0,199	0,1114	$1{,}20 \cdot 10^{-12}$	$3{,}9 \cdot 10^{13}$
2	0,2425	0,194	0,1143	$1{,}50 \cdot 10^{-12}$	$3{,}0 \cdot 10^{13}$
3	0,1778	0,148	0,1215	$2{,}63 \cdot 10^{-12}$	$3{,}9 \cdot 10^{13}$
4	0,1520	0,131	0,1267	$3{,}95 \cdot 10^{-12}$	$3{,}4 \cdot 10^{13}$
5	0,1096	0,0985	0,1329	$6{,}40 \cdot 10^{-12}$	$5{,}2 \cdot 10^{13}$
6	0,0907	0,0835	0,1372	$8{,}95 \cdot 10^{-12}$	$6{,}1 \cdot 10^{13}$
7	0,0656	0,0630	0,1448	$1{,}62 \cdot 10^{-11}$	$7{,}7 \cdot 10^{13}$
8	0,0581	0,0563	0,1473	$1{,}97 \cdot 10^{-11}$	$9{,}0 \cdot 10^{13}$

nicht mehr sämtlich zutreffen. Jedenfalls aber sind die Messungen 1—4 für die Richtigkeit unserer Überlegung ein deutlicher Beweis. Der Mittelwert der Konstanten ist für diese Versuche $3{,}5 \cdot 10^{13}$, stimmt also mit dem auf S. 63 gefundenen überein.

Nimmt man die Konstante k als bekannt an, so hat man in der Potentialmessung solcher Lösungen offenbar ein Mittel zur Bestimmung von $[NO_2']$. Eine solche Elektrode wäre also, ähnlich wie die sog. Elektrode zweiter Art (Nernst), eine für das Anion umkehrbare Elektrode.

Zusammenfassung.

Überblicken wir die wichtigsten quantitativen Ergebnisse der vorstehenden Arbeit, so können wir einige Schlüsse bezüglich der Elektroaffinität des Nitritions ziehen. Es wurde gezeigt, daß nicht nur Nitritkomplexe in festem, sondern auch in gelöstem Zustande existent sind; und zwar wurde dies nachgewiesen für die komplexen Ionen $Ag(NO_2)_2'$ und $Hg(NO_2)_4''$. Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe sind:

$$\frac{[Ag(NO_2)_2']}{[Ag^{\cdot}][NO_2']^4} = 0{,}68 \cdot 10^3$$

$$\frac{[Hg(NO_2)_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][NO_2']^4} = 3{,}5 \cdot 10^{13}$$

Danach dokumentiert sich NO_2' als ein ziemlich schwaches Ion. Vergleichen wir jedoch die Stabilität des Nitritkomplexes des Quecksilbers mit den Quecksilberhalogenkomplexen vom gleichen Typus, so erweist sich die Komplexbildungstendenz der Halogene als größer, und zwar wächst sie bei ihnen mit abnehmender Elektroaffinität von J zu Br und Cl. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit müßte das Nitrition stärker als Cl' sein.

Auch das Studium der schwer löslichen Salze führt zu diesem Resultat. Die Silberverbindungen der Halogene

verlieren mit fallender Elektroaffinität an Löslichkeit, Silbernitrit ist aber noch weit löslicher als das löslichste der Silberhalogenide, als das Chlorid.

Die Ionenlöslichkeit des $AgNO_2$ wurde zu 0,0143n bei 25° bestimmt. Wäre es möglich, eine solche Lösung in die entladenen Ionen Ag und NO_2 elektrolytisch zu zersetzen, so müßte die dabei geleistete Arbeit gleich der freien Bildungsenergie des festen Silbernitrits bei seiner Entstehung aus Ag und NO_2 sein. Diese ist nicht bekannt, wird aber vermutlich nicht allzu sehr von der Wärmetönung der Reaktion

$$Ag + NO_2 = Ag\,NO_2$$

abweichen. Diese Wärmetönung ergibt sich nach thermochemischen Daten von Berthelot zu 12900 cal, was einer Zersetzungsspannung der gesättigten Lösung von 0,558 Volt entspräche. Die Zersetzungsspannung einer 1n-Lösung

$$\varepsilon_{Ag\,NO_2} = \varepsilon_{Ag} + \varepsilon_{NO_2}$$

folgt dann nach der Nernstschen Formel zu 0,34 Volt. Da Ag den Zersetzungswert — 0,77 Volt gegenüber Wasserstoff hat, so ergibt sich

$$\varepsilon_{NO_2} = -1{,}11 \text{ Volt}$$

Danach müßte das Nitrition hinsichtlich seiner Elektroaffinität dem Sauerstoff ziemlich nahe stehen. —

Es wurde das Gleichgewicht der Oxydationsreaktion

$$2\,NO_2' \longrightarrow NO + NO_3'$$

untersucht. Die Reaktion verläuft bei 55° mit einer Intensität von etwa — 0,46 Volt. (Wasserstoffpotential als Nullpunkt.) Die Feststellung dieser Reaktion gestattete es, die Stabilitätsverhältnisse sämtlicher Nitrite in einheitlicher Weise aufzuklären.

Lebenslauf.

Ich, Hans Pick, wurde am 4. Juli 1884 als Sohn des verstorbenen Kaufmanns Felix Pick in Breslau geboren. Nach kurzem häuslichem Unterricht trat ich Michaelis 1890 in die unterste Vorschulklasse des kgl. König-Wilhelms-Gymnasium zu Breslau ein, das ich Ostern 1902 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht lag in den oberen Klassen durchgängig in den Händen des Herrn Oberlehrer Prof. Dr. Maschke, und ihm verdanke ich zahlreiche Anregungen, die mich zum Studium der Naturwissenschaften führten. Im S.-S. 1902 bezog ich die Universität Breslau, an der ich meine gesamte Studienzeit verbrachte. Ich widmete mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie. Am 30. April 1904 bestand ich mein Verbandsexamen und am 28. Februar 1906 das Rigorosum. Seit dem 1. Dezember 1905 werde ich von Herrn Prof. Abegg zur wissenschaftlichen Mithilfe bei der Redaktion seines im Erscheinen begriffenen Handbuchs der anorganischen Chemie herangezogen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Ebbinghaus, Freudenthal, Herz, Hintze, Ladenburg, London, Lummer, Julius Meyer, O. E. Meyer, Ernst Neumann, Rosanes, Heinrich Sachs, Sackur, Clemens Schäfer.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.